



**Cristina Isabel Duarte Fernandes**  
Licenciada em Ciências de Engenharia Física

## **Desenvolvimento de Biossensores ISFET sobre substratos poliméricos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

Orientador: Elvira Maria Correia Fortunato, Prof. Doutora, FCT-UNL  
Co-orientador: Joana Maria Doria Vaz Pinto, Pós-Doc, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Doutora Maria Isabel Simões Catarino, Prof. Auxiliar, FCT-UNL  
Arguente: Doutora Maria de Fátima Guerreiro da Silva Raposo, Prof. Auxiliar,  
FCT-UNL



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Novembro 2014**



# **Desenvolvimento de Biossensores ISFET sobre Substratos Poliméricos**

Orientador: Elvira Maria Correia Fortunato, Prof. Doutora, FCT-UNL

Co-orientador: Joana Maria Doria Vaz Pinto, Doutora, FCT-UNL

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Física

**Departamento de Física  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Universidade Nova de Lisboa**

**Novembro de 2014**



# Desenvolvimento de Biossensores ISFET sobre Substratos Poliméricos

Copyright © 2014 – Todos os direitos reservados. Cristina Isabel Duarte Fernandes. Faculdade de Ciências e Tecnologia. Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



*“A vida é curta demais para se acordar com arrependimentos. Ama as pessoas que te tratam bem. Esquece aquelas que não. A vida coloca cada um no seu lugar. Tudo vai e vem por uma razão.*

*Se tens uma segunda oportunidade, agarra-a. Ninguém disse que a vida seria fácil. Só prometeu que iria valer a pena. Vive, deixa viver e sê feliz!”*

António Feio





## **Agradecimentos**

É com grande alegria e satisfação que tenho mais uma etapa da minha vida a finalizar-se. Não que espere que seja o fim de algo, mas a continuação para outras realizações. Sozinha nada disto seria possível, devo muito a quem me ajudou nesta longa caminhada. Quero deixar os meus sinceros agradecimentos, nomeadamente:

À Professora Doutora Elvira Fortunado, por me ter dado a oportunidade de desenvolver este trabalho num local de excelência como o CENIMAT.

À Doutora Joana Vaz Pinto, por toda a orientação, motivação, amizade. Por toda a transmissão de conhecimentos, confiança e liberdade de trabalho. Por mais palavras que escreva, poucas são para agradecer tudo o que me ensinou ao longo do tempo que tive o privilégio de trabalhar consigo. Excelente pessoa e investigadora.

Aos meus pais, por me terem proporcionado esta oportunidade. Por terem tentado dar-me sempre o melhor e fizessem de tudo para que eu tivesse um bom futuro, como aluna e como pessoa. A toda a minha família, que de uma maneira ou de outra estiveram sempre presentes.

À minha irmã que sempre caminhou a meu lado em todos os momentos. Bons e menos bons. Que me encorajou pelo bem, que me fez recuar quando achei que estava certa (mas a verdade é que no fundo não estava). Obrigada, muito obrigada! Obrigada por seres quem és, pela nossa cumplicidade. Tudo o que hoje sou, devo-te em grande parte a ti. Sempre foste e continuarás a ser um exemplo para mim. Ao meu cunhado Jorge e à minha sobrinha Maria Vitória.

Aos meus amigos Humberto, Patrícia, Vera, Mariana e Joana. Sem vocês nada seria a mesma coisa. A todos os outros que não mencionei mas que de certa forma também tiveram um papel bastante importante.

Ao António por todo o amor e carinho. Por ter acreditado sempre em mim. Apesar de não perceber bem o meu “mundo”, sempre se mostrou interessado manifestando o seu apoio. *Always!*

Quero também deixar um agradecimento especial a toda a equipa do CENIMAT, por ser constituída por pessoas tão prestáveis. Fizeram-me sentir “em casa”.

A todos o meu sincero obrigado!



## Resumo

Neste trabalho foram produzidos transístores de filme fino utilizando um dieléctrico orgânico (Parileno C), apresentando-se uma estrutura híbrida, uma vez que todas as outras camadas dos dispositivos são inorgânicas. Todos os processos de produção foram realizados à temperatura ambiente o que permite utilizar substratos poliméricos. São apresentados resultados de dispositivos produzidos em substratos de PET (Politereftalato de etileno), Kapton e Parileno C. Os TFTs (do inglês, *Thin Film Transistors*) apresentaram boas propriedades, nomeadamente: correntes de fuga de cerca de  $10^{-11}$  A, razões *on/off* de cerca de  $10^7$  e tensões *on* entre -4 V e 4 V (nos dispositivos otimizados).

Foi estudada a sensibilidade ao pH de diferentes filmes conseguindo-se obter camadas sensíveis com 27 mV/pH e 20 mV/pH ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>1</sup> e GAZO<sup>2</sup>, respectivamente) e camadas não sensíveis. Nos eléctrodos porta dos TFTs produzidos foi depois depositada uma camada sensível ou uma camada não sensível ao pH, e deste modo foram desenvolvidos ISFETs adoptando uma configuração diferencial que envolve dois dispositivos (um sensível e outro insensível ao pH) num mesmo substrato e um pseudo-eléctrodo de referência. O desenvolvimento e optimização deste tipo de sensores em substratos poliméricos, em conjunto com a configuração implementada, traduz vantagens a nível da facilidade de individualização de cada sensor e de se conseguir uma tecnologia de baixo custo e descartável.

Palavras-chave: TFT, ISFET, Parileno, Substrato Flexível, Eléctrodo de referência

---

<sup>1</sup> Óxido de Tântalo

<sup>2</sup> Óxido de Zinco dopado com Ga-Al



## Abstract

In this work thin film transistors were produced using an organic dielectric (Parylene C) making a hybrid structure since all layers of the devices are inorganic. All the production processes were performed at room temperature allowing the use of polymeric substrates. The results of the devices produced on PET (Polyethylene terephthalate), Kapton and Parylene C substrates are presented. The TFTs (Thin Film Transistors) showed good properties: leakage currents about  $10^{-11}$  A, on/off ratios about  $10^7$  and on voltages between -4 V and 4 V (for the optimized devices).

Different films were studied in terms of the pH sensitivity, and layers with 27 mV/pH and 20 mV/pH ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ <sup>3</sup> and GAZO<sup>4</sup>, respectively) and layers with no sensitivity were attained. In the gate electrodes of the produced TFTs was then deposited a sensitive or an insensitive layer to pH and thus ISFETs have been developed adopting a differential configuration involving two devices (one sensitive and one insensitive to pH) on the same substrate and a pseudo-reference electrode. The development and optimization of this kind of sensors on polymeric substrates together with the implemented configuration represents advantages in terms of the easiness of individualization of each sensor and for achieving a low cost and disposable technology.

Keywords: TFT; ISFET; Parylene; Flexible Substrate; Reference Electrode

---

<sup>3</sup> Tantalum Oxide

<sup>4</sup> Gallium and Aluminum co-doped Zinc Oxide



## Lista de Acrónimos

AMLCD – Mostrador de cristal líquido de matriz activa, do inglês, *Active Matriz Liquid Crystal Display*

CENIMAT – Centro de Investigação de Materiais

DNAFET – Transístor de efeito de campo sensível a DNA, do inglês, *DNA Field-Effect Transistor*

EGFET, EG-ISFET – Transístor de efeito de campo sensível a iões de porta estendida, do inglês, *Extended Gate Field-Effect Transistor*

EIS – Electrólito-isolante-semicondutor

ENFET – Transístor de efeito de campo sensível a enzimas, do inglês, *Enzyme Field-Effect Transistor*

FET – Transístor de Efeito de campo, do inglês, *Field-Effect Transistor*

GAZO – Óxido de Zinco dopado com Ga-Al

GIZO – Semicondutor baseado em óxidos de gálio, índio e zinco

IHP – Plano de Helmholtz interno, do inglês, *Inner Helmholtz Plane*

ISE – Eléctrodo selectivo a iões, do inglês, *Ion Selective Electrode*

ISFET – Transístor de efeito de campo sensível a iões, do inglês, *Ion Sensitive Field-Effect Transistor*

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

JFET – Transístor de efeito de campo de junção, do inglês, *Junction Field Effect Transistor*

MESFET – Transístor de efeito de campo baseado em metal-semicondutor, do inglês, *Metal-Semiconductor Field-Effect Transistor*

MIS – Metal-isolante-semicondutor

MISFET – Transístor de efeito de campo baseado em metal-isolante-semicondutor , do inglês, *Metal-Insulator-Semiconductor Field-Effect Transistor*

MOS – Metal-óxido-semicondutor

MOSFET – Transístor de efeito de campo baseado em metal-óxido-semicondutor do inglês, *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*

OHP – Plano externo de Halmholtz, do inglês, *Outer Helmholtz Plane*

REFET – Transístor de efeito de campo de referência, do inglês, *Reference Field-Effect Transistor*

TCO – Óxido transparente condutor, do inglês, *Transparent Conductive Oxide*

TFT – Transístor de filme fino, do inglês, *Thin Film Transistor*

TTFT – Transístor de filme fino transparente, do inglês, *Transparent Thin Film Transistor*





## Lista de símbolos

C - Capacidade

$C_{cd}$  – Capacidade da camada dupla

$C_{dif}$  – Capacidade diferencial

$C_{GC}$  – Capacidade de Gouy-Chapman

$C_i$  – Capacidade do isolante

$C_{sc}$  – Capacidade do semiconductor

$C_{Stern}$  – Capacidade de Stern

$E_C$  – Banda de condução

$E_F$  – Nível de Fermi

$E_{ref}$  – Potencial do eléctrodo de referência

$E_V$  – Banda de Valência

gd - Condutância

gm - Transcondutância

$I_D$  – Corrente entre eléctrodos fonte e dreno

$I_{Doff}$  – Corrente entre eléctrodos fonte e dreno no estado desligado ou *off* do TFT

$I_{Don}$  – Corrente entre eléctrodos fonte e dreno no estado ligado ou *on* do TFT

$K_a$  – Constante de equilíbrio

$K_b$  – Constante de equilíbrio

L – Comprimento do canal

$N_s$  – Número total de ligações na superfície

$PH_B$  – pH no electrólito

$PH_{pzc}$  – pH no ponto de carga zero

q – Carga do electrão ( $1.6 \times 10^{-19}$  C)

$Q_f$  – Cargas fixas

$Q_{it}$  – Cargas armadilhadas na interface semiconductor isolante

$Q_m$  – Cargas móveis

$Q_t$  – Cargas armadilhadas no isolante

S – Factor S, *sub threshold swing*

T - Temperatura

$T_{amb}$  – Temperatura ambiente

V – Tensão eléctrica

$V_D$  – Tensão entre os eléctrodos fonte e dreno

$V_{FB}$  – Tensão de banda plana

$V_G$  – Tensão aplicada ao eléctrodo de porta

$V_{ISFET}$  – Tensão de referência do ISFET

$V_{on}$  – Tensão *on*

$V_{out}$  – Tensão de saída

$V_{REFET}$  – Tensão de referência do REFET

$V_T$  – Tensão de limiar

$W$  – Largura do canal  
 $x_H$  – Raio iónico  
 $\alpha$  – Parâmetro de sensibilidade  
 $\beta_{int}$  – Capacidade tampão intrínseca do óxido  
 $\epsilon_0$  – Permittividade do vácuo  
 $\epsilon_r$  – Permittividade relativa  
 $\mu_{eff}$  – Mobilidade efectiva  
 $\mu_{FE}$  – Mobilidade de efeito de campo  
 $\mu_{sat}$  – Mobilidade de saturação  
 $\sigma_0$  – Carga superficial por unidade de área  
 $\sigma_d$  – Carga no electrólito  
 $\phi_m$  – Função de trabalho do metal  
 $\phi_{ms}$  – Diferença entre funções de trabalho do metal e semiconductor  
 $\phi_s$  – Função de trabalho do semiconductor  
 $X_{sol}$  – Potencial dipolar de superfície da solução  
 $\Psi_0$  – Potencial de superfície da interface electrólito-óxido  
 $\Psi_s$  – Potencial do semiconductor

## Índice de Matérias

1.	Introdução.....	1
1.1.	Biossensores .....	1
1.1.1.	Tipos de biossensores.....	2
1.1.2.	Biossensores electroquímicos.....	4
1.2.	ISFETs.....	5
1.2.1.	Generalidades sobre TFTs.....	6
1.2.1.1.	Funcionamento e principais estruturas .....	7
1.2.1.2.	Parâmetros característicos.....	12
1.2.2.	Estrutura e princípio de operação dos ISFETS.....	14
1.2.3.	Interface óxido-electrólito .....	16
1.2.4.	Integração e miniaturização de ISFETs .....	21
1.3.	ISFETs em substratos poliméricos – Dielétricos orgânicos: Parileno C .....	24
2.	Técnicas de Produção.....	27
2.1.	Sistema de Corte por Laser.....	27
2.2.	Evaporação térmica assistida por canhão de electrões.....	28
2.3.	Pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetron .....	30
2.4.	Sistema de deposição de Parileno .....	32
3.	Técnicas de Caracterização .....	35
3.1.	Caracterização Estrutural .....	35
3.1.1.	Perfilometria.....	35
3.1.2.	Microscopia de Força Atómica (AFM) .....	35
3.1.3.	Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	36
3.2.	Caracterização eléctrica .....	37
4.	Materiais e Métodos .....	39
4.1.	Projecto e optimização de máscaras mecânicas .....	39
4.2.	Produção de dispositivos.....	41
4.3.	Montagem experimental .....	42
5.	Apresentação e Discussão de Resultados.....	45
5.1.	Parileno C como dielétrico em TFTs .....	45
5.2.	ISFETs.....	52
5.2.1.	Características do MOSFET Comercial .....	53
5.2.2.	Estudo de Camadas Não Sensíveis ao pH .....	55
5.2.3.	Estudo de Camadas Sensíveis ao pH.....	57
5.2.4.	Desenvolvimento de ISFETs em substratos poliméricos .....	60
6.	Conclusões e perspectivas futuras .....	63
7.	Referências Bibliográficas .....	65

Apêndice I: Dupla Camada Eléctrica – Modelo de Gouy Chapman .....	69
Apêndice II: Desenhos das máscaras mecânicas .....	73
Apêndice III : Especificações e curvas de transferência dos dispositivos produzidos .....	75
Apêndice IV : Curvas de transferência obtidas para a caracterização da camada sensível de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (Usando um MOSFET comercial e um eléctrodo de Referência).....	79

## Índice de Figuras

Figura 1.1. Esquema dos elementos constituintes de um biossensor.....	1
Figura 1.2 Esquema representativo dos tipos de biossensores existentes. Baseado em[16].....	3
Figura 1.3 Cronologia dos ISFETs .....	5
Figura 1.4 Cronologia com alguns dos marcos mais importantes na história dos TFTs. Informação retirada de [1],[2], [3] .....	6
Figura 1.5 Constituição de uma estrutura MIS .....	7
Figura 1.6 Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal sob diferentes condições de polarização: (a) Condição de banda plana ( $V=0$ V) ; (b) Acumulação ( $V>0$ V); (c) Depleção ( $V<0$ V) ...	8
Figura 1.7 Curvas C-V: (a) para uma estrutura MIS ideal (b) possíveis desvios numa estrutura MIS real –1: caso ideal, 2: efeito de $Q_f$ , $Q_t$ e $Q_m$ e 3: efeito de $Q_{it}$ . Adaptado de [3] .....	8
Figura 1.8 Estruturas comuns em TFTs.....	9
Figura 1.9 Operação de um TFT tipo n (a) Estado <i>off</i> (b) e (c) Estado <i>on</i> . Regime linear e de saturação, respectivamente .....	11
Figura 1.10 Curvas típicas de um TFT tipo-n (a) Curvas de saída (b) Curva de transferência.....	12
Figura 1.11 Comparação estrutural as estruturas (a) MIS (b) EIS.....	14
Figura 1.12 Comparação estrutural dos dispositivos a)TFT, b) ISFET de eléctrodo porta estendida...	15
Figura 1.13 Variação do valor de tensão com alteração do pH.....	15
Figura 1.14 Modelo de Helmholtz da dupla camada (a) iões imóveis na superfície do eléctrodo (b) Variação do potencial electrostático com a distância. Adaptado de [4].....	17
Figura 1.15 Modelo de Gouy-Chapman da dupla camada (a) camada de difusão (b) Variação do potencial electrostático. Adaptado de [4] .....	17
Figura 1.16 Modelo de Stern da dupla camada (a) camada imóvel e de difusão (b) Variação do potencial electrostático com a distância. Adaptado de [4] .....	18
Figura 1.17 Eléctrodo de referência comercial.....	22
Figura 1.18 Esquema representativo da configuração diferencial. Baseado em [5] .....	23
Figura 1.19 Parileno N e Parileno C.....	24
Figura 2.1 Sistema de corte por laser existente no CENIMAT .....	27
Figura 2.2 Camara de vácuo do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões...	29
Figura 2.3 Sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões existente no CEMOP ..	30
Figura 2.4 Sistema de pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetron existente no CEMOP.....	32
Figura 2.5 Esquema do processo de deposição do Parileno.....	33
Figura 2.6 Sistema de deposição de Parileno existente no CEMOP.....	34
Figura 3.1 Representação de gráfico obtido em medição de espessuras [6].....	35
Figura 3.2 Processo de medição em AFM .....	35
Figura 3.3. Microscópio de AFM existente no CENIMAT .....	36
Figura 3.4 SEM-FIB Cross-Beam Auriga System da Zeiss .....	37

Figura 3.5 Microprovador Cascade M150 e Analisador de parâmetros semicondutores 4155 C da <i>Agilent</i> ; a) detalhe da montagem das pontas de medida do microprovador (b) visão geral do equipamento de caracterização e (c) Unidade complementar da <i>Agilent</i> .....	37
Figura 4.1 Máscara em PET cortada no sistema de laser .....	39
Figura 4.2 (a) Substrato em PET inserido em suporte de acrílico (b) alinhamento da máscara em alumínio para deposição da camada dielétrica .....	40
Figura 4.3 (a) Suporte em acrílico (b) Sistema de alinhamento com suporte, substrato de vidro e máscara em PET .....	40
Figura 4.4 Dispositivos produzidos em substrato de PET e Kapton. Definição de área sensível com cera (em azul).....	42
Figura 4.5 (a) Ficha e cabo plano ZIF (b) Esquema representativo das dimensões adaptadas do cabo ZIF aos contactos do sensor .....	42
Figura 4.6 Ficha ZIF com cabos soldados para ligação ao equipamento de medida .....	43
Figura 4.7 Molde feito em acrílico no sistema de laser .....	43
Figura 4.8 Montagem experimental final .....	44
Figura 5.1 (a)Espessura em função da massa de Parileno C b) Curvas de capacidade de um condensador .....	45
Figura 5.2 Imagens topográficas obtidas por AFM a) PET b) Parileno C sobre PET .....	46
Figura 5.3 Curva de transferência (a) e de saída (b) para um TFT fabricado sobre vidro <i>Corning</i> .....	46
Figura 5.4 Curvas de transferência de TFTs em dois substratos: (a) Corning (b) PET .....	47
Figura 5.5 (a) Curvas de transferência para TFT em substrato de PET com diferentes espessuras da camada de dielétrico (b) mobilidades efectiva, de efeito de campo e de saturação .....	48
Figura 5.6 Curvas de transferência para TFT em substrato de PET de estrutura <i>top gate</i> (TG) e <i>bottom gate</i> (BG) .....	48
Figura 5.7 a) e b) Curvas de transferência para TFT em substrato de Parileno C e Kapton respectivamente; b) e d) curvas de saída para TFT em substrato de Parileno C e Kapton respectivamente .....	49
Figura 5.8 Imagens obtidas por SEM de um TFT .....	52
Figura 5.9 Montagem experimental para teste de camada sensíveis/ não sensíveis com MOSFET comercial .....	53
Figura 5.10 Curvas características do MOSFET comercial utilizado para testar a sensibilidades ao pH das diversas camadas .....	53
Figura 5.11 Variação do tempo de aplicação de potencial (MOSFET comercial) (a) curvas de transferência (b) valor de tensão de referência (tensão de porta) para cada tempo a uma corrente de 0.1 mA .....	54
Figura 5.12 Variação do tempo de aplicação de potencial (MOSFET comercial com adaptação de camada sensível) (a) curvas de transferência (b) valor de tensão de referência (tensão de porta) para cada tempo a uma corrente de 0.1 mA .....	54
Figura 5.13 Estudo do tempo de estabilização para uma camada de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> mergulhada em solução de pH 7 .....	55

Figura 5.14 Resposta do Parileno C 1.0 g para soluções de pH 4, 7 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadado: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA .....	56
Figura 5.15 Resposta do Ouro para soluções de pH 4, 6, 7, 8 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadado: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA.....	56
Figura 5.16 Resposta ao pH das camadas não sensíveis estudadas .....	57
Figura 5.17 Resposta do GAZO para soluções de pH 4, 7 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadado: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA.....	57
Figura 5.18 Resposta do Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> para soluções de pH 2, 4, 6, 10 e 12 a) curvas de transferência para 30 nm (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadado: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b),c) e d) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA para 30 nn,55 nm e 120 nm, respectivamente .....	59
Figura 5.19 (a)Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.2 mA das curvas de transferência (b) Sensibilidade ao pH utilizando a configuração diferencial .....	58
Figura 5.20 (a)Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.2 mA das curvas de transferência (b) Sensibilidade ao pH utilizando a configuração diferencial .....	60
Figura 5.21 Sensibilidades obtidas para duas configurações diferenciais testadas .....	61
Figura III.1 Curvas de transferências para os dispositivos produzidos nos substratos: (a) ISFET 9 (b) ISFET 4 (c) ISFET 12 (d) ISFET 13 (e) ISFET 14 (f) ISFET 18 .....	76
Figura III.2 Curvas de transferências para os dispositivos produzidos nos substratos: (a) ISFET 19 (b) ISFET 24 (c) PAR 3 .....	77
Figura IV.1 Curvas de transferência obtidas para a caracterização da camada sensível de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (a) 100W 30 min (b) 150 W 30 min (c) 150 W 20 min (d) 150W 25 min .....	79





## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Tipos de biossensores electroquímicos, classificados de acordo com o mecanismos de transdução [7]–[9].....	4
Tabela 1.2 Valores dos parâmetros que definem a reactividade de superfície de alguns óxidos .....	21
Tabela 1.3 Propriedades do Parileno C .....	25
Tabela 4.1 Parâmetros óptimos para o corte de máscaras descartáveis em PET .....	39
Tabela 5.1 Espessuras correspondentes à massa de Parileno C utilizada na deposição .....	45
Tabela 5.2 Média dos Parâmetros eléctricos dos dispositivos para cada substrato .....	51
Tabela 5.3 : Espessuras Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	58
Tabela III.1 : Dispositivos produzidos .....	75



## Objectivos

A produção de estruturas EIS e ISFET desenvolvidas no CENIMAT permitiram a optimização do Óxido de Tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ) como camada sensível, obtendo-se assim sensibilidades de valores bastante satisfatórios: cerca de 50 mV/pH para as estruturas EIS e cerca de 40 mV/pH para estruturas ISFET baseadas em óxidos amorfos. No entanto, o desenvolver deste trabalho ficou ainda sujeito a algumas melhorias nomeadamente em relação à estabilidade e durabilidade dos dispositivos e à montagem experimental, que se tona dificultada devido à utilização de um eléctrodo de referência externo, de tamanho elevado quando comparado com os dispositivos produzidos.

Neste trabalho é proposto o desenvolvimento e optimização de procedimentos que permitam fabricar dispositivos ISFET em substratos poliméricos (como PET e Kapton), o que pressupõe temperaturas de processamento não muito elevadas. Além disso pretende-se ainda implementar uma configuração que despreze a utilização de um eléctrodo de referência externo. Deste modo, pretende-se atingir os seguintes objectivos:

- Incorporação de um material orgânico (Parileno C) como dieléctrico dos transístores de filme fino
- Fabrico de ISFETs em substratos poliméricos e exploração de uma nova configuração, a configuração diferencial.
- Para a produção destes dispositivos será necessário desenvolver máscaras mecânicas em PET e posteriormente em Alumínio, e os respectivos suportes para garantir o alinhamento das máscaras com os substratos.

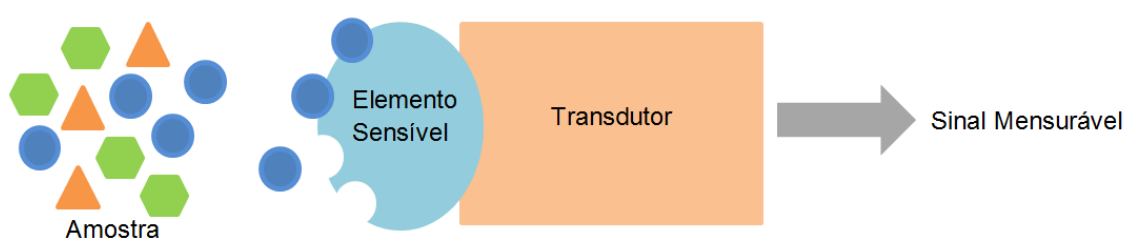


## 1. Introdução

### 1.1. Biossensores

Um sensor pode ser definido como um dispositivo que converte um fenómeno físico num sinal eléctrico. Deste modo, os sensores podem ser encarados como parte da interface entre o mundo físico e o mundo da electrónica [10].

Os biossensores, por sua vez, podem ser referidos como um tipo particular de sensores, que representam um campo e uma tecnologia em ascensão. Visto que abrange uma ampla gama no que toca às áreas de aplicação, é também necessário que se cruzem conhecimentos das ciências biológicas, química e física, com a engenharia e a ciência computacional. Deste modo, não se pode condenar o facto, de que o termo biossensor apresente diferentes conotações, dependendo da área precedente do utilizador. Por exemplo, para o biólogo, um biossensor pode ser definido como “um dispositivo, que traduz variáveis biológicas como potenciais eléctricos, movimentos, ou concentrações químicas em sinais eléctricos”. Para o químico, uma definição mais adequada pode ser “um dispositivo que utiliza reacções bioquímicas específicas mediadas por enzimas isoladas, imunossistemas, tecidos, organelos, ou de células intactas para detectar compostos químicos, geralmente através de sinais eléctricos, térmicos ou ópticos”. O físico, por sua vez, pode definir o biossensor como “um dispositivo, que detecta, regista e transmite informações relativamente a uma alteração ou processo fisiológico”. Por conseguinte, uma definição mais generalizada pode ser encontrada, definindo-se biossensor como “um dispositivo de análise, que converte a concentração da substância alvo, o analito, num sinal eléctrico através da combinação de um sistema de reconhecimento de natureza biológica ou derivado biologicamente, quer integrado ou intimamente associado com um transdutor físico-químico adequado” [7].



**Figura 1.1. Esquema dos elementos constituintes de um biossensor**

Pela afirmação anterior pode referir-se de forma mais simplificada que, em termos da sua constituição, um biossensor possui um elemento sensível (ou bioreceptor) e um transdutor que se encontram conectados (Figura 1.1.). O elemento sensível (ou bioreceptor) tem como função reconhecer o analito alvo. O transdutor, por sua vez, tem como função retransmitir a interacção entre o elemento sensível e o analito, convertendo-a num sinal mensurável, normalmente um sinal eléctrico, que traduz por exemplo a concentração do analito em causa [7, 10-12].

A origem do conceito “biossensor” é atribuída ao professor Leland C. Clark Jr, em 1956, com a publicação relativa ao eléctrodo de oxigénio [13]. Poucos anos mais tarde (1962), tal foi exemplificado por Clark e Lyons [14], sendo concretizado como um eléctrodo de enzimas para a determinação de glucose. Neste caso, a resposta obtida revelou a proporcionalidade entre a diminuição da concentração de oxigénio e a concentração de glucose. O eléctrodo de Clark mostrou ser um avanço considerável neste campo da ciência, o que tem levado a que dispositivos com base neste se encontrem em produção desde então [7].

A *performance* de um biossensor é avaliada de acordo com vários parâmetros [11,15]:

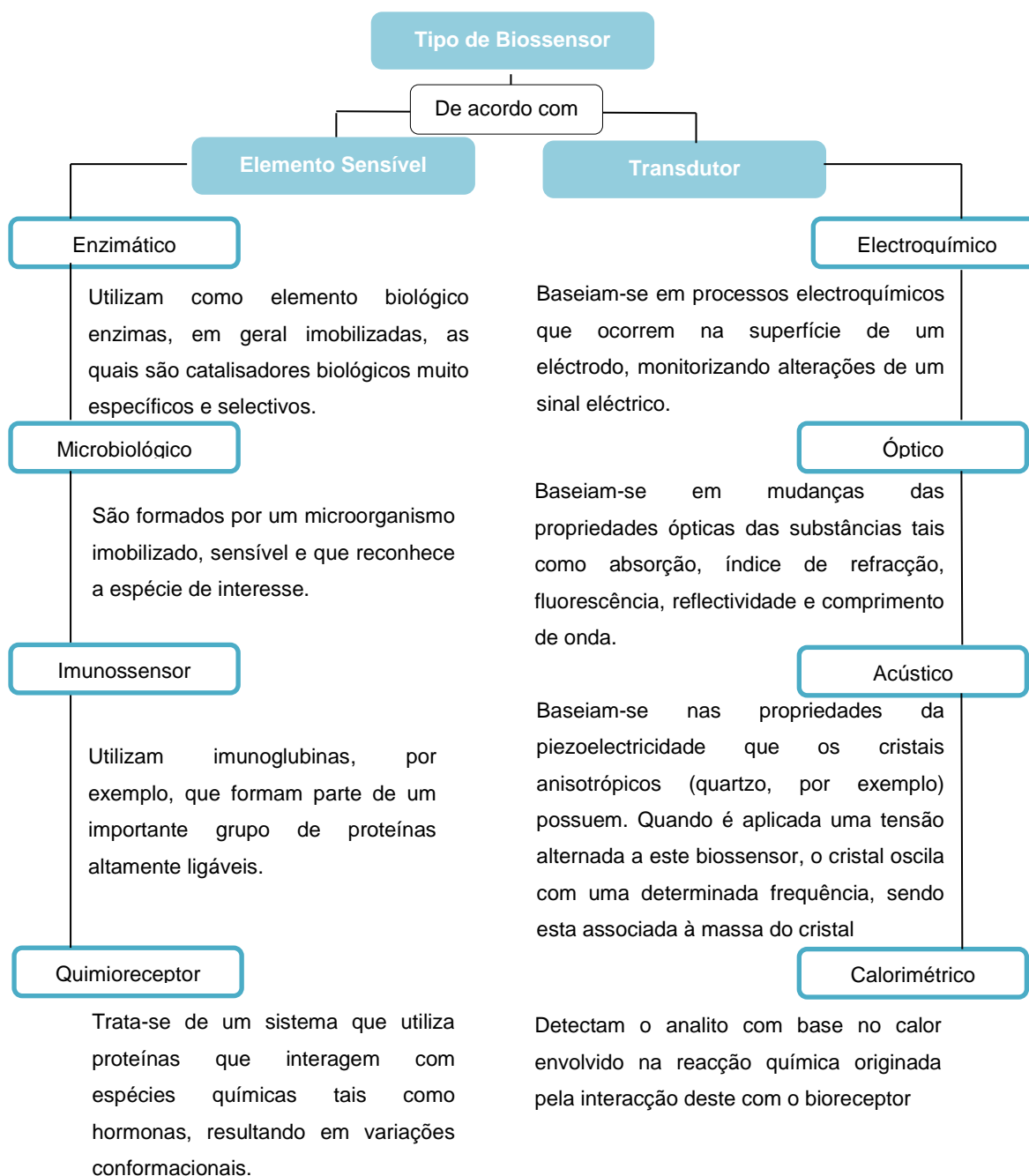
- **Selectividade:** Habilidade de discriminar entre diferentes substâncias. É função do bioreceptor, principalmente, embora por vezes a operação do transdutor também apresente contribuições para este parâmetro.
- **Sensibilidade:** Alteração da intensidade do sinal de saída como resposta à alteração da concentração do analito.
- **Precisão/Limite de detecção:** Grau de variação de resultados de uma medição.
- **Linearidade:** Resposta linear com variação da concentração.
- **Estabilidade:** Capacidade de reprodução de resultados.
- **Tempos:**
  - De resposta:** tempo que o biossensor demora a reagir ao analito em causa.
  - De recuperação:** tempo que o biossensor demora até se recompor para analisar a próxima amostra.
  - De vida:** normalmente é determinado pela instabilidade do bioreceptor. Pode variar de alguns dias a alguns meses.

#### 1.1.1. Tipos de biossensores

Para classificar adequadamente os biossensores existentes podem seguir-se duas linhas de pensamento distintas:

- A. Classificação de acordo com o elemento sensível (ou bioreceptor)
- B. Classificação de acordo com o tipo de transdutor utilizado.

As classificações de acordo com os parâmetros acima referidos, encontram-se representadas no esquema que se segue.



**Figura 1.2 Esquema representativo dos tipos de biossensores existentes. Baseado em [16]**

Uma vez que os biossensores produzidos neste trabalho se classificam como electroquímicos, será abordada brevemente esta categoria na secção seguinte.

### 1.1.2. Biossensores electroquímicos

A electroquímica engloba processos químicos e físicos que envolvem a transferência de carga, sendo utilizada para estudar a perda ou ganho de electrões (oxidação ou redução, respectivamente) que um material sofre durante uma reacção. Estas reacções fornecem informação sobre a concentração, cinética, estado químico e outros comportamentos de espécies químicas em solução [7].

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [9], um biossensor electroquímico é um dispositivo integrado, que é capaz de fornecer informação química analítica quantitativa ou semi-quantitativa usando um elemento de reconhecimento biológico (receptor bioquímico) que é mantido em contacto com um elemento transdutor electroquímico.

Os sensores electroquímicos podem ser classificados de acordo com o mecanismo de transdução. Na tabela seguinte encontram-se discriminadas as sub-categorias referentes ao tipo de biossensores electroquímicos.

**Tabela 1.1 Tipos de biossensores electroquímicos, classificados de acordo com o mecanismos de transdução [7]–[9].**

	Transdutor	Mecanismo de Transdução
<b>Amperométrico</b>	Eléctrodo metálico ou de carbono Eléctrodos modificados quimicamente	Um potencial crescente (decrecente) é aplicado até que a oxidação (redução) da substância a ser analisada ocorra, verificando-se um forte aumento (queda) na corrente, o que origina um pico de corrente. A intensidade da corrente é directamente proporcional à concentração do material electroactivo.
<b>Conductimétrico</b>	Eléctrodos interdigitais Eléctrodos metálicos	Muitas reacções envolvem uma mudança na composição da solução, o que normalmente resulta numa alteração da condutividade eléctrica da solução. A relação entre condutância e concentração depende da natureza da solução
<b>Potenciométrico</b>	Eléctrodo de vidro Eléctrodo de gás Eléctrodo metálico Eléctrodo selectivo a iões (ISE)	Baseia-se em medidas do potencial de um eléctrodo de trabalho em relação a um eléctrodo de referência. Num eléctrodo inerte como a platina, o potencial medido é um potencial misto, função de todas as espécies presentes na solução e suas concentrações. Nos eléctrodos selectivos a iões, uma cuidadosa escolha do material do eléctrodo pode mostrar uma boa selectividade a uma espécie em particular, com a mínima interferência dos outros iões.



<b>Carga iónica ou Efeito de campo</b>	<u>Baseados em Estruturas capacitivas</u> EIS (Electrólito- Isolante - Semicondutor) <u>Baseados em Transístores (FET)</u> ISFET, ENFET, DNAFET	Detectam alterações na concentração iónica quando o dispositivo é exposto à solução que contém os iões, o que se reflecte numa alteração de potencial. Tem a vantagem de poder ser adaptado directamente ao circuito de processamento do sinal eléctrico.
--	--	---

O presente trabalho tem como foco principal os dispositivos de efeito de campo do tipo ISFET, pelo que serão apresentados alguns conceitos teóricos relativos a este tema no subcapítulo que se segue.

## 1.2. ISFETs

O transístor de efeito de campo sensível a iões ou ISFET (*Ion Sensitive Field-Effect Transistor*) marcou o seu início na história dos biossensores em 1970, sendo apresentado por Bergveld [17]. O princípio desta publicação baseou-se em inserir um transístor MOS com a ausência do eléctrodo de porta, numa solução aquosa, com o fim de medir a actividade de iões  $\text{Na}^+$  numa solução de pH constante.

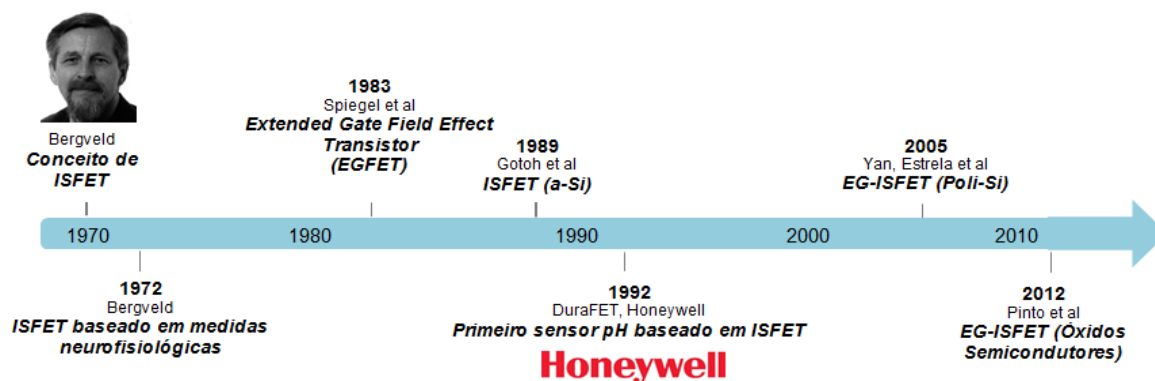


Figura 1.3 Cronologia dos ISFETs

Os ISFETs, que na maioria das vezes ocupam lugar nos sensores potenciométricos, são mais actualmente distinguidos pela IUPAC como uma quarta categoria dos sensores electroquímicos, como sensores de efeito de campo ou de carga iónica [9].

A principal aplicação dos ISFETs consiste na medição de pH de um electrólito [5], uma vez que a tensão de limiar do dispositivo varia de forma linear com o pH da solução, devido ao potencial de superfície da interface óxido/electrólito. No entanto, o seu uso final não se restringe unicamente a

medições de pH. Como camadas sensíveis são utilizados materiais como o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), o nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e o óxido de tântalo ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ).

Uma vez que os ISFETs produzidos ao longo deste trabalho são baseados em transístores de filme fino, apresentam-se em seguida alguns conceitos, como o princípio de funcionamento, principais estruturas e parâmetros característicos. Em seguida, uma abordagem é feita em relação à estrutura e princípio de funcionamento dos ISFETs, assim como de alguns conceitos relacionados com a interface electrólito-óxido. Por fim, faz-se uma breve referência ao elemento que frequentemente acompanha uma montagem experimental que envolva estes dispositivos, o eléctrodo de referência, e o caso em que o uso deste é desprezado, a configuração diferencial, que é um dos objectivos principais deste trabalho.

### 1.2.1. Generalidades sobre TFTs

Os transístores de filme fino ou TFTs (*Thin Film Transistors*) têm mostrado ser dispositivos de grande importância em diversas áreas da electrónica. A sua maior aplicação passa não só por elementos de comutação, como também por ecrãs planos e mostradores de cristal líquido de matriz activa (AMLCDs) [18]. O seu desempenho começou a ter relevância na década de 60 e desde então uma vasta gama de materiais e aplicações tem sido explorada de forma a melhorar o desempenho e viabilidade destes dispositivos. Na figura 1.4, é apresentada uma cronologia, com alguns dos marcos mais importantes das história dos TFTs, onde também são apresentados alguns marcos históricos anteriores à década de 60, que mostraram ser de grande importância no desenrolar desta tecnologia.

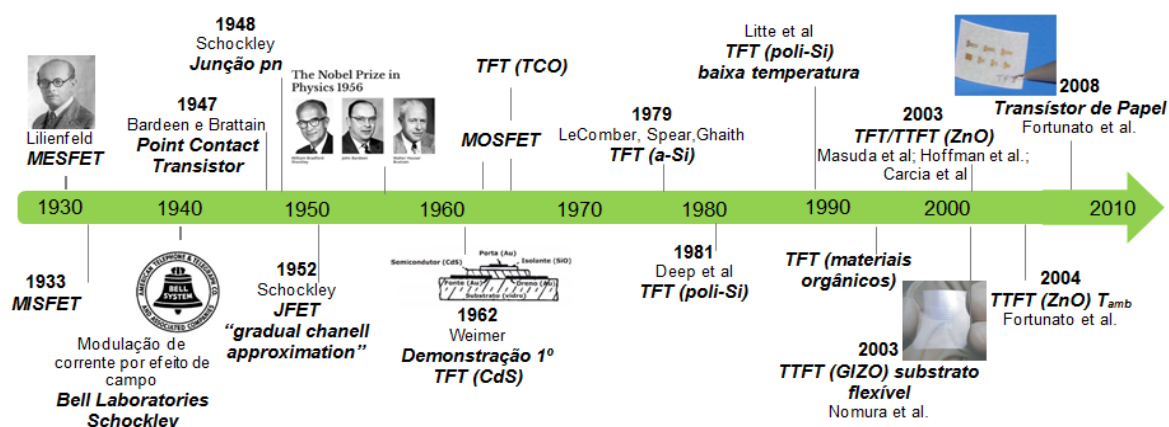
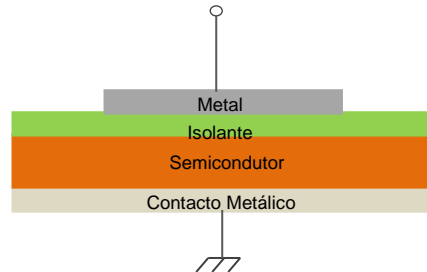


Figura 1.4 Cronologia com alguns dos marcos mais importantes na história dos TFTs. Informação retirada de [1],[2], [3]

Uma vez que o trabalho desenvolvido envolve a utilização de um semiconductor amorfo tipo-n, como referido na secção 4.2, todos os conceitos serão descritos tendo em conta este aspecto. Apresentam-se então de seguida as principais estruturas e modos de operação relativos aos TFTs, assim como as principais características que permitem avaliar quantitativamente estes dispositivos.

### 1.2.1.1. Funcionamento e principais estruturas

A forma mais fácil de entender o funcionamento de um TFT é através da estrutura MIS (Metal-Isolante-Semicondutor), um dispositivo de dois terminais cuja simples estrutura contempla três camadas essenciais: metálica, isolante e semicondutora, tal como representado na figura 1.5.



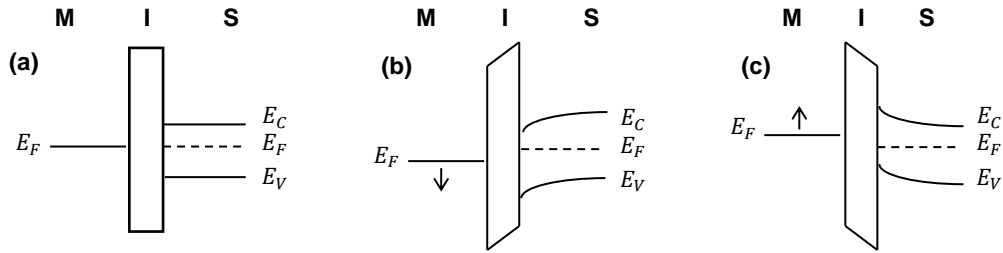
**Figura 1.5 Constituição de uma estrutura MIS**

Uma estrutura MIS é considerada ideal se forem impostas as seguintes condições [3,19]:

- Considerando qualquer estado de polarização, as únicas cargas que existem na estrutura são as do semicondutor e as de igual quantidade, mas de sinal oposto, na superfície metálica adjacente ao isolante, ou seja, não é considerada a existência de armadilhas de interface ou de qualquer tipo de cargas de óxido;
- Sob polarização, não há transporte de carga através do isolante, apresentando este idealmente resistividade infinita;
- Assume-se que, sem nenhuma tensão aplicada, a diferença entre as funções de trabalho do metal e do semicondutor é zero, o que corresponde à condição de banda plana - Figura 1.6 a).

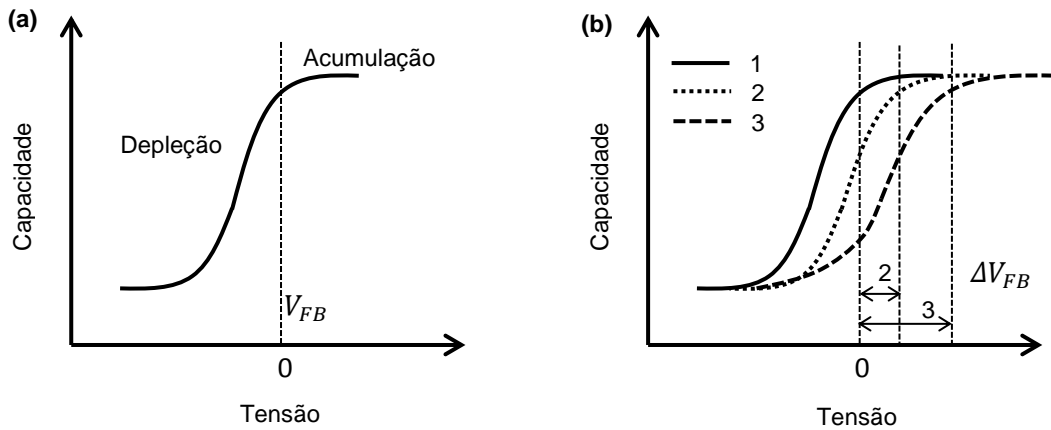
Quando uma estrutura MIS, cuja camada semicondutora é do tipo-n, é polarizada directamente (é aplicada uma tensão positiva na camada metálica), as bandas de energia próximas do semicondutor sofrem uma flexão no sentido descendente (Figura 1.6 b). Deste modo, e uma vez que numa estrutura MIS ideal, não há fluxo de corrente através do isolante, o nível de Fermi continua plano no semicondutor. A densidade de portadores depende exponencialmente da diferença de energia ( $E_F - E_V$ ), de modo que a flexão de bandas referida causa uma acumulação das cargas maioritárias (electrões) próximo da interface isolante-semicondutor, situação esta que define o regime de acumulação [3,19].

No caso em que é aplicada uma pequena tensão negativa, as bandas de energia sofrem uma flexão no sentido ascendente (Figura 1.6 c), o que provoca um decréscimo da diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível intrínseco. Assim, as cargas maioritárias (electrões) são depletadas na região de interface, o que origina o regime de depleção [3,19].



**Figura 1.6** Diagrama de bandas de energia para uma estrutura MIS ideal sob diferentes condições de polarização: (a) Condição de banda plana ( $V=0$  V) ; (b) Acumulação ( $V>0$  V); (c) Depleção ( $V<0$  V)

Para estruturas em que a camada semicondutora é constituída por um material como o silício monocristalino, por exemplo, com um aumento da tensão negativa, verifica-se uma acumulação das cargas minoritárias (lacunas) próximo da região de interface, o que define o regime de inversão. Contrariamente ao que acontece nesta situação, para estruturas em que é utilizado um óxido semiconductor amorfo, a concentração de cargas minoritárias não será superior à concentração de electrões. Este tipo de semicondutores apresenta como característica um elevado hiato óptico, pelo que seria necessário um elevado potencial de superfície. Em suma, o regime de inversão não é alcançado com óxidos semicondutores [2,3].



**Figura 1.7** Curvas C-V: (a) para uma estrutura MIS ideal (b) possíveis desvios numa estrutura MIS real –1: caso ideal, 2: efeito de  $Q_f$ ,  $Q_t$  e  $Q_m$  e 3: efeito de  $Q_{it}$ . Adaptado de [3]

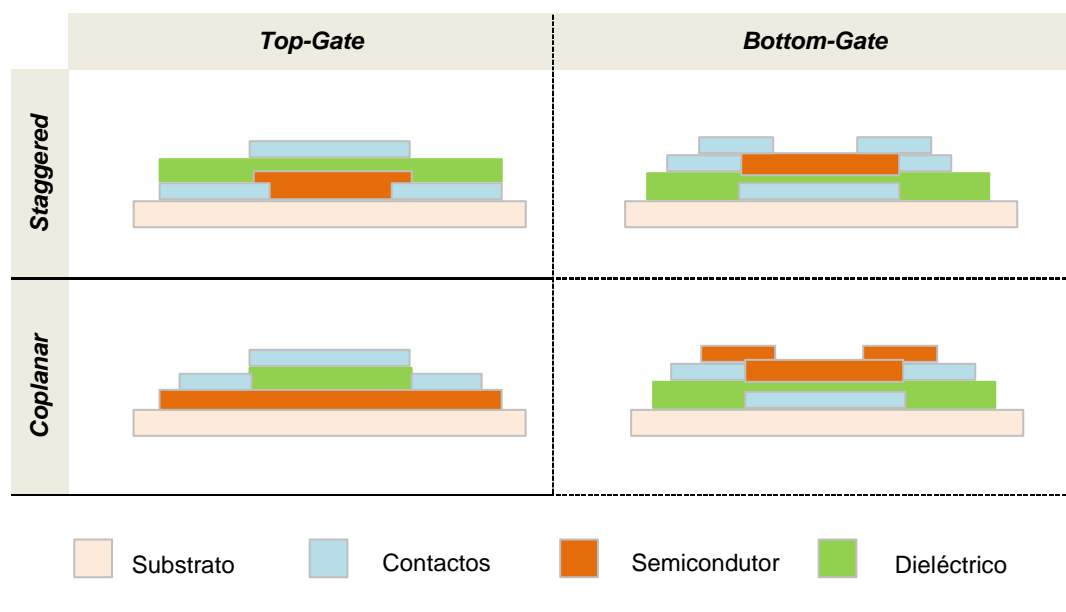
Numa estrutura MIS real são considerados aspectos anteriormente desprezados para a estrutura ideal. Neste caso, ao contrário do que foi anteriormente referido, a diferença entre as funções de trabalho do metal e do semiconductor não é nula ( $\phi_m - \phi_s \neq 0$ ). Além disso, deve ser considerada a existência de diferentes tipos de cargas na camada isolante e na interface, as quais estão relacionadas com defeitos existentes, manifestando-se na apresentação da curva C-V. Estes aspectos manifestam-se na tensão de banda plana ( $V_{FB}$ ), que no caso ideal é zero, no entanto, numa estrutura real, é dada pela seguinte expressão [3]:

$$V_{FB} = \phi_{ms} - \frac{Q_f + Q_t + Q_m}{C_i} \quad (1.1)$$

onde  $Q_f$  representa a carga fixa no isolante,  $Q_t$  as cargas armadilhadas,  $Q_m$  as cargas moveis,  $C_i$  a capacidade do isolante por unidade de área e  $\varphi_{ms}$  a diferença entre as funções de trabalho do metal e do semiconductor.

As cargas armadilhadas ( $Q_t$ ) e as cargas móveis ( $Q_m$ ) contribuem para o aparecimento de histerese, o qual se encontra representado na curva 2 da figura 1.7 b). Na curva 3 da figura 1.7 b), encontra-se representado o caso da presença de cargas armadilhadas na interface ( $Q_{it}$ ), que quando presentes em elevada quantidade, poderão contribuir para um alargamento da zona de depleção. Estas últimas são o resultado de defeitos estruturais existentes na interface. São vistas como uma das maiores limitações nos transístores de efeito de campo, pois contribuem para uma redução da mobilidade de carga. As cargas fixas ( $Q_f$ ), localizam-se próximo da interface e podem ser activas num elevado intervalo de valores de tensões. A sua presença é verificada nas curvas quando se apresenta um deslocamento, normalmente para tensões negativas, o que se deve por norma às condições de deposição e recozimento da camada isolante. As cargas armadilhadas existentes no interior da camada isolante ( $Q_t$ ), devem-se a defeitos existentes, que podem surgir por exemplo, devido ao bombardeamento electrónico. O seu efeito pode ser minimizado através de tratamento térmico. As cargas móveis ( $Q_m$ ), são vistas como iões existentes nas camadas isolantes que se manifestam devido a tensões ou temperaturas elevadas [3,19].

Os TFTs podem apresentar diferentes configurações de acordo com a posição dos eléctrodos em relação à camada activa semicondutora, nomeadamente *staggered-top gate*, *staggered-bottom gate*, *coplanar-top gate* e *coplanar-bottom gate*, as quais se encontram representadas na figura 1.8.



**Figura 1.8 Estruturas comuns em TFTs**

As estruturas *staggered* possuem os eléctrodos de porta e fonte/dreno em lados opostos da camada semicondutora, enquanto que nas *coplanar* os eléctrodos se encontram todos do mesmo lado da camada activa semicondutora. Dentro de cada uma destas nomenclaturas, a posição do eléctrodo de porta assume um papel importante, designando-se a estrutura *staggered/coplanar top gate*, caso este se encontre acima da camada semicondutora ou *staggered/coplanar bottom gate*, caso se encontre abaixo desta [1].

O princípio de funcionamento de um TFT rege-se pela modulação da corrente que flui lateralmente no semicondutor (o qual se encontra entre os eléctrodos fonte e dreno), devido à tensão aplicada ao eléctrodo de porta. A analogia mais simples para perceber este princípio passa por compreender os conceitos relativos ao condensador MIS, descritos anteriormente. Apenas alguns aspectos devem ser acrescentados para que o princípio teórico fique completo:

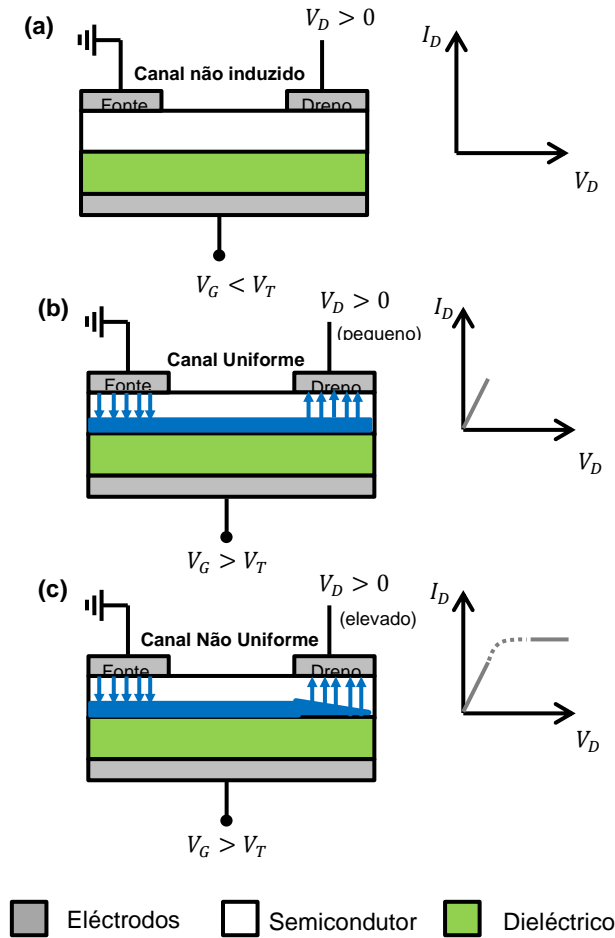
- A operação ideal de um TFT tipo-n depende da existência de uma camada de acumulação de electrões na interface dieléctrico/semicondutor. Isto é conseguido com uma tensão de porta maior que a tensão de limiar ( $V_T$ )<sup>5</sup>, correspondente à flexão no sentido descendente da banda do semicondutor próximo da interface com o dieléctrico [3]. No caso ideal, considera-se que além da inexistência de cargas armadilhadas na interface e de cargas móveis no isolante, o campo eléctrico transversal no canal é muito maior que o campo eléctrico longitudinal – condição que corresponde à aproximação gradual de canal [19].
- Num dispositivo real,  $V_T$  desvia-se de 0V, sendo uma função de factores tais como a diferença da função de trabalho eléctrodo de porta-semicondutor, a densidade de carga no dieléctrico e a densidade de armadilhas na interface [3].

Quando se polariza o eléctrodo de porta positivamente e para um valor superior à tensão de limiar ( $V_G > V_T$ ), um excesso de portadores maioritários é atraído para a superfície do semicondutor, junto à interface com o dieléctrico. A densidade de carga aumenta, criando um canal condutor entre a fonte e o dreno. Assim, resta que se aplique um campo eléctrico entre os dois eléctrodos para que se verifique um fluxo de cargas entre eles, o que corresponde ao estado *on* do TFT (Figura 1.9 (b) e (c)) e esta corrente resultante é designada por  $I_{D\ on}$ .

Para  $V_G < V_T$ , independentemente do valor de  $V_D$ , verifica-se uma flexão no sentido ascendente da banda do semicondutor próximo da interface com o dieléctrico, e os electrões são depletidos desta interface, resultando numa corrente reduzida entre o dreno e a fonte. Assim, verifica-se o que corresponde ao estado *off* do TFT (Figura 1.9 (a)) sendo a corrente referida designada neste caso por  $I_{D\ off}$ .

---

<sup>5</sup> Será definido na secção que descreve os parâmetros característicos



**Figura 1.9 Operação de um TFT tipo n (a) Estado off (b) e (c) Estado on. Regime linear e de saturação, respectivamente**

Deste modo, é possível modular a condutividade do semiconductor aplicando uma tensão ao eléctrodo de porta.

Durante o estado *on* do TFT, dependendo do valor de  $V_D$ , observam-se diferentes regimes de operação:

- Regime linear, para  $V_D < V_G - V_T$ , sendo a expressão que descreve  $I_D$  a seguinte:

$$I_D = C_i \mu_{FE} \frac{W}{L} \left[ (V_G - V_T) V_D - \frac{1}{2} V_D^2 \right] \quad (1.2)$$

Onde  $C_i$  é a capacidade do isolante por unidade de área,  $\mu_{FE}$  a mobilidade de efeito de campo,  $W$  a largura do canal e  $L$  o comprimento do canal. Para valores de  $V_D$  muito reduzidos, o termo quadrático pode ser desprezado, o que origina uma relação linear entre  $I_D$  e  $V_D$ .

- Regime de saturação, para  $V_D > V_G - V_T$ , sendo a expressão que descreve  $I_D$  a seguinte:

$$I_D = C_i \mu_{sat} \frac{W}{2L} (V_G - V_T)^2 \quad (1.3)$$

Onde  $\mu_{sat}$  é a mobilidade de saturação.

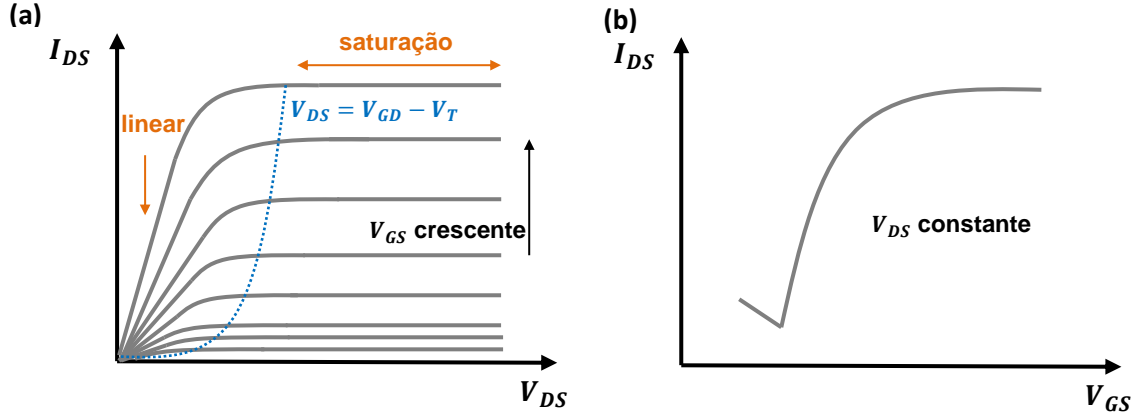


Figura 1.10 Curvas típicas de um TFT tipo-n (a) Curvas de saída (b) Curva de transferência

Na figura 1.10 encontram-se representadas as curvas características de um TFT com óxido semiconductor tipo-n. Nas curvas de entrada,  $I_D$  é medido em função de  $V_G$ . Nas curvas de saída,  $I_D$  é medido em função de  $V_D$ , para diferentes valores de tensão de porta  $V_G$ . É possível retirar alguma informação deste tipo de curvas quando se procede à avaliação de dispositivos, uma vez que uma separação decrescente entre as curvas  $I_D$ - $V_D$  com o aumento de  $V_G$  indica que ocorre uma degradação da mobilidade nesse intervalo de  $V_G$ . Se as curvas  $I_D$ - $V_D$  apresentarem declive aproximadamente nulo no regime de saturação é possível avaliar se a camada do canal pode ser totalmente depletida próximo do eléctrodo do dreno para o intervalo de  $V_D$  e  $V_G$  utilizado [3].

#### 1.2.1.2. Parâmetros característicos

Para caracterizar um transístor vários parâmetros devem ser calculados:

- **Razão on/off:** Define-se como a razão entre os valores da corrente no estado *on* e *off*.
- **Tensão de Limiar ( $V_T$ ):** Corresponde ao valor de  $V_G$  a partir do qual é formado o canal condutor na interface dieléctrico/semicondutor, entre os eléctrodos fonte e dreno.
- **Tensão on ( $V_{ON}$ ):** Corresponde ao valor de  $V_G$  em que  $I_D$  começa a aumentar (curva de transferência), sendo o  $V_G$  necessário para que o dispositivo se apresente totalmente no estado *on*.
- **Sub-threshold swing (S):** é o inverso do declive máximo da curva de transferência, indicando o aumento necessário de  $V_G$  para aumentar  $I_D$  de uma década. É dado por:

$$S = \left( \frac{d(\log(I_D))}{dV_G} \right)^{-1} \quad (1.4)$$



- **Mobilidade ( $\mu$ ):** está relacionada com a eficiência do transporte de carga no material, afectando directamente o máximo de  $I_D$ . Subdivide-se nas seguintes:

- *Mobilidade efectiva*

A mobilidade efectiva,  $\mu_{eff}$ , pode ser estimada na região linear, através da condutância  $g_d$ :

$$g_d = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_D} \right) = \mu_{eff} C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T) \quad (1.5)$$

Obtendo-se assim

$$\mu_{eff} = \frac{g_d}{C_i \frac{W}{L} (V_G - V_T)} \quad (1.6)$$

$V_T$  pode também ser calculado através da intersecção da recta da regressão linear do gráfico  $g_d(V_G)$  com o eixo das abcissas.

- *Mobilidade de efeito de campo*

A mobilidade de efeito de campo,  $\mu_{FE}$ , pode ser calculada no regime linear a partir da transcondutância:

$$g_m = \left( \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right) \Big|_{V_D=cte} \quad (1.7)$$

Diferenciando a equação (1.2) em função de  $V_G$  tem-se

$$g_m = \mu_{FE} C_i \frac{W}{L} V_D \quad (1.9)$$

$$\mu_{FE} = \frac{g_m}{C_i \frac{W}{L} V_D} \quad (1.10)$$

Neste caso,  $V_T$  pode também ser extraído da curva  $I_D(V_G)$ , calculando o ponto de  $V_G$  onde  $g_m$  é máximo e fazendo passar uma recta nesse ponto do gráfico, extrapolando o valor de tensão para  $I_D=0$

- *Mobilidade de saturação*

Na região de saturação, a componente  $\sqrt{I_D}$ , na equação (1.3) pode ser diferenciada em relação a  $V_D$  obtendo-se

$$\left( \frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G} \right) \Big|_{V_D=cte} = \sqrt{\frac{1}{2} \mu_{SAT} C_i \frac{W}{L}} \quad (1.11)$$

Sendo a mobilidade de saturação dada por,

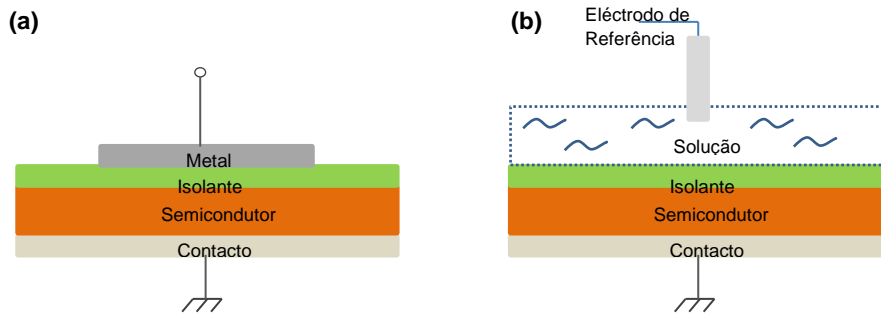
$$\mu_{SAT} = \frac{\left(\frac{\partial \sqrt{I_D}}{\partial V_G}\right)^2}{\frac{1}{2}C_i \frac{W}{L}} \quad (1.12)$$

$V_T$  pode também ser calculado através da recta da regressão linear do gráfico  $\sqrt{I_{DSAT}}(V_G)$  com o eixo dos x.

A tensão de limiar  $V_T$  pode ser calculada utilizando as várias metodologias descritas acima, não havendo um consenso generalizado. Normalmente extrai-se este valor na região linear, como referido no caso da mobilidade efectiva.

### 1.2.2. Estrutura e princípio de operação dos ISFETS

A estrutura EIS (Eléctrolito-Isolante-Semicondutor) é vista como o sensor bioquímico baseado em efeito campo de estrutura mais simplificada. Este dispositivo estabelece um verdadeiro paralelismo com a estrutura MIS (secção 1.2.1.1), sendo que as principais diferenças estruturais assentam em substituir o eléctrodo de porta por um electrólito e um eléctrodo de referência, como representado na figura 1.11 .



**Figura 1.11 Comparação estrutural as estruturas (a) MIS (b) EIS**

A expressão que representa a capacidade de uma estrutura EIS ( $C(\psi_0)$ ) é semelhante à equação para a capacidade de um condensador MIS. Porém, devido ao potencial de superfície na interface electrólito/isolante ( $\psi_0$ ), causado pela alteração da concentração iónica do electrólito, neste caso, existe a possibilidade de modulação da capacidade [20]:

$$C(\psi_0) = \frac{C_i C_{SC}(\psi_0)}{C_i + C_{SC}(\psi_0)} \quad (1.12)$$

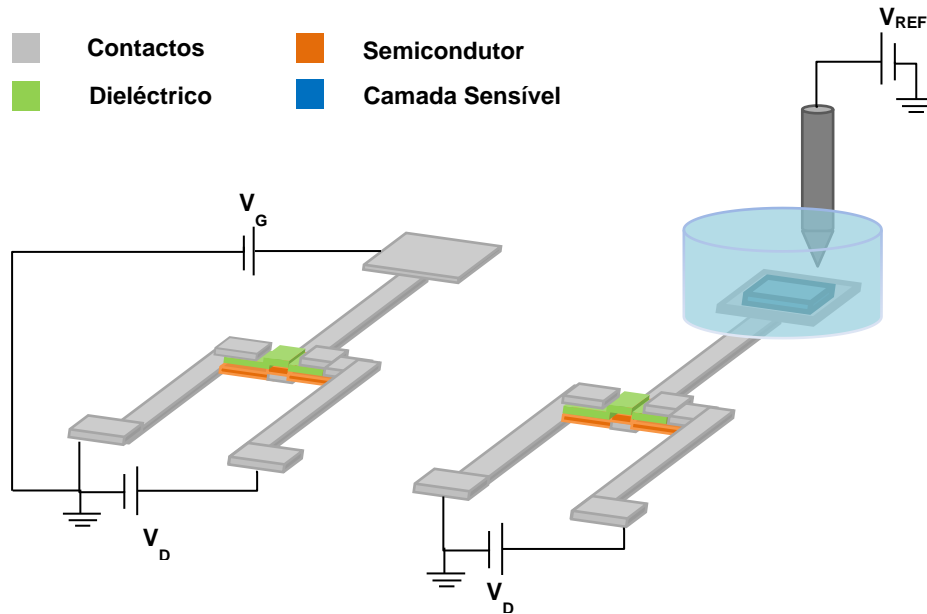
Onde  $C_i$  e  $C_{SC}$  são as capacidade associadas à camada isolante e semicondutora, respectivamente.

Consequentemente,  $V_{FB}$  pode ser deduzida da equação (1.1), adicionando as quedas de potencial relativas às interfaces adicionais:

$$V_{FB} = E_{ref} + \chi_{sol} - \psi_0 - \varphi_s - \frac{Q_f + Q_t + Q_m}{C_i} \quad (1.13)$$

Onde  $E_{ref}$  é o potencial relativo ao eléctrodo de referência e  $\chi_{sol}$  o potencial dipolar de superfície da solução.

Da mesma maneira que o aspecto que distingue a estrutura MIS da estrutura EIS é a introdução de um eléctrodo de referência e da solução que se pretende analisar, o mesmo acontece quando comparados os TFTs e os ISFETs (Figura 1.12)



**Figura 1.12 Comparação estrutural dos dispositivos a)TFT, b) ISFET de eléctrodo porta estendida**

Assim, os princípios teóricos que regem o mecanismo de operação dos ISFETs, assentam nas descrições teóricas relativas aos TFTs, pelo que podem ser tomadas em consideração as expressões e os regimes de funcionamento descritos na secção 1.2.1.1. Resta adicionar um aspecto que já foi referido para o caso da estrutura EIS: a presença da interface óxido-electrólito.

Num ISFET, a tensão de limiar varia de forma ideal linearmente com o pH da solução a analisar (Figura 1.13), a qual é descrita pela seguinte expressão[8], [21]:

$$V_T = E_{ref} + \chi_{sol} - \psi_0 - \varphi_s - \frac{Q_{ox}}{C_i} \quad (1.14)$$

Onde o termo que traduz a variação de pH é  $\psi_0$ .

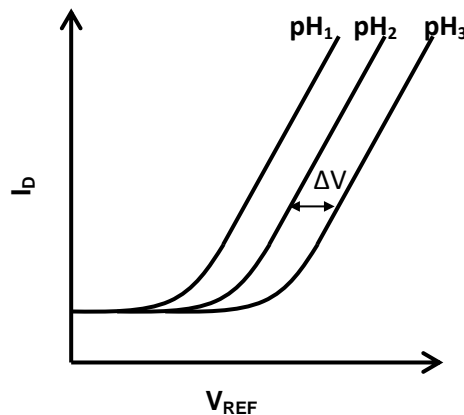


Figura 1.13 Variação do valor de tensão com alteração do pH

### 1.2.3. Interface óxido-electrólito

O potencial da interface óxido-electrólito, é o parâmetro mais importante na expressão da tensão de limiar dos ISFETs, uma vez que a sensibilidade dos dispositivos à solução exposta é traduzida através deste. Surge quando a camada sensível (por norma óxidos) é exposta a um electrólito e como tal, perceber os fenómenos na interface é um ponto fundamental.

A relação entre o potencial aplicado ao condensador EIS e a carga acumulada na superfície das interfaces pode ser dividida em duas componentes: o potencial electrostático dos iões em solução, definido como a dupla camada eléctrica (em inglês *electrical double layer*) e a formação de carga devido a reacções químicas que ocorrem na superfície do óxido, sendo descrito pelo modelo de ligação local (do inglês, *Site Binding Model*) [22].

- Dupla Camada Eléctrica

Considere-se um eléctrodo em contacto com um electrólito. Quando aplicada uma tensão ao primeiro, verifica-se a acumulação de cargas em ambos os lados da interface eléctrodo-electrólito. A camada que envolve as cargas superficiais e os iões atraídos do electrólito denomina-se assim por dupla camada eléctrica [23]. São conhecidos três modelos para descrever esta camada [20, 22].

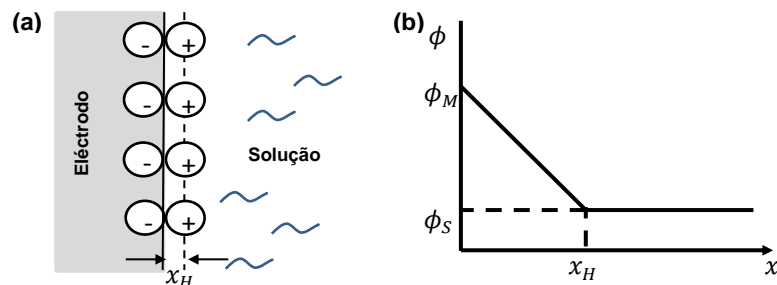
O modelo mais simples, conhecido como modelo de Helmholtz, define que os contra iões<sup>6</sup> se ligam directamente às cargas superficiais neutralizando-as [23]. Neste modelo não são consideradas interacções na solução para além da camada formada [4]. Pode então associar-se este modelo de interface a um condensador de placas paralelas, com a capacidade descrita pela seguinte expressão[4]:

<sup>6</sup> Um contra-ião é um ião que acompanha uma espécie iónica de forma a mantê-la electricamente neutra (Exemplo: No cloreto de sódio, o catião sódio é o contra-ião do anião cloro)

$$C_{d,H} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{x_H} \quad (1.15)$$

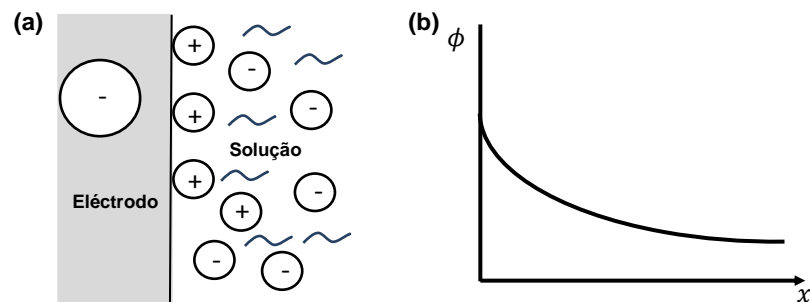
Onde  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_r$  são a permissividade do vácuo e a permissividade relativa (que se assume não variar com a distância), respectivamente,  $x_H$  é a distância de aproximação das cargas, isto é o raio iónico (por simplicidade assume-se que as cargas são pontuais) . O decaimento do potencial electrostático de  $\phi_M$  para  $\phi_S$  é linear (Figura 1.14) .

No entanto, este modelo não tem em conta outros factores como interacções que ocorram para além da primeira camada de espécies adsorvidas, nem considera qualquer dependência com a concentração do electrólito [4].



**Figura 1.14 Modelo de Helmholtz da dupla camada (a) iões imóveis na superfície do eléctrodo (b) Variação do potencial electrostático com a distância. Adaptado de [4]**

O segundo modelo, modelo de Gouy-Chapman (Figura 1.15), melhora o modelo anteriormente descrito no sentido em que tem em conta o movimento térmico dos iões. Assim, assume-se que flutuações térmicas tendem a conduzir os contra iões para longe da superfície o que resulta numa camada de difusão. Gouy e Chapman aplicaram a sua teoria da dupla camada eléctrica a superfícies planas, considerando este o caso mais simples (Apêndice I). Mais tarde, Debye e Hückel calcularam o potencial e distribuição iónica em torno de superfícies esféricas [23].

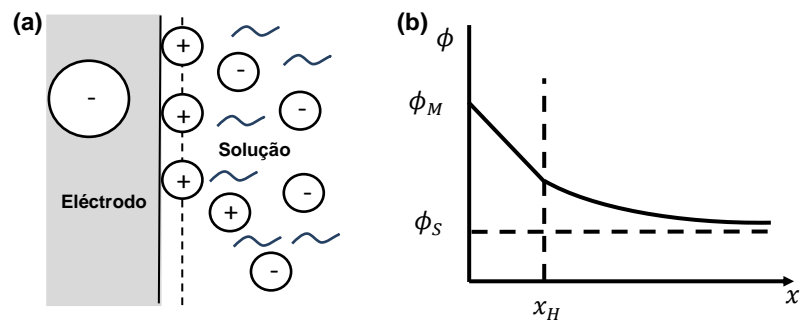


**Figura 1.15 Modelo de Gouy-Chapman da dupla camada (a) camada de difusão, (b) Variação do potencial electrostático. Adaptado de [4]**

Uma combinação dos dois modelos anteriores foi proposta por Stern, o qual dividiu a dupla camada em duas partes: a camada de Stern e a camada de Gouy-Chapman ou camada de difusão (Figura

1.16). A primeira é considerada uma camada de iões directamente adsorvidos à superfície (que é imóvel) e a segunda consiste em iões móveis que obedecem à estatística de Poisson-Boltzmann [23].

O plano de separação entre estas duas regiões é chamado o plano externo de Helmholtz (OHP, *Outer Helmholtz Plane*). A zona onde se encontram os centros dos iões adsorvidos com uma certa especificidade designa-se plano interno de Helmholtz (IHP, *Inner Helmholtz Plane*) [24].



**Figura 1.16 Modelo de Stern da dupla camada (a) camada imóvel e de difusão (b) Variação do potencial electrostático com a distância. Adaptado de [4]**

A região dentro de OHP é constituída pela camada imóvel, que dá origem a uma capacidade conhecida como capacidade de Stern. Fora de OHP encontra-se a camada de difusão e a capacidade da junção destas duas zonas pode ser visto como dois condensadores em série, sendo a capacidade da camada dupla ( $C_{cd}$ ) expressa por:

$$\frac{1}{C_{cd}} = \frac{1}{C_{Stern}} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (1.16)$$

Onde  $C_{Stern}$  representa a capacidade da camada imóvel e  $C_{GC}$  a capacidade da camada de Gouy-Chapman ou de difusão.

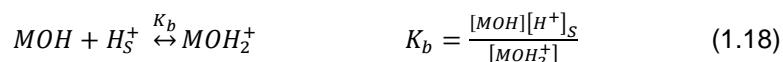
- Modelo de ligação local

O modelo de dupla camada Gouy-Chapman-Stern é baseado na electrostática e não tem em conta reacções químicas que podem dar origem à formação extra de cargas [25]. No entanto, o modelo anterior, juntamente com o modelo de ligação local (*Site-binding model*), que descreve a componente da queda de potencial que surge de processos químicos na superfície do óxido, permite explicar os fenómenos observados na superfície óxido-electrólito dos ISFETs [26].

Como foi referido anteriormente, os materiais mais comuns no uso de camadas sensíveis nos ISFETs são óxidos. Estes materiais contêm grupos hidroxilo anfotéricos (MOH, genericamente), ou seja podem actuar como doadores ou aceitadores de protões. Considera-se assim que a superfície do

óxido contém ligações nas três formas possíveis: neutras (MOH), carregadas positivamente ( $MOH_2^+$ ) ou carregadas negativamente ( $MO^-$ ) [27].

A natureza ácida e básica das ligações activas<sup>7</sup> da superfície podem ser descritas de acordo com as seguintes reacções, sendo caracterizadas pelas constantes de equilíbrio  $K_a$  e  $K_b$  [27]:



Estas reacções são dependentes da concentração de protões na superfície ( $[H^+]_S$ ) que podem ser relacionados com a concentração no *bulk* ( $[H^+]_b$ ), e então com o pH da solução, pela estatística de Boltzmann [27,28].

$$[H^+]_S = [H^+]_b e^{-\frac{q\psi_0}{k_B T}} \quad (1.19)$$

Outras duas equações, relacionando a concentração de espécies na superfície, podem ser formuladas, como o número total de ligações na superfície ( $N_S$ ) :

$$N_S = [MOH_2^+] + [MOH] + [MO^-] \quad (1.20)$$

E a carga superficial total por unidade de área ( $\sigma_0$ ) [27]:

$$\sigma_0 = q([MOH_2^+] - [MO^-]) \quad (1.21)$$

A combinação das equações (1.17) a (1.21) fornece a relação entre o potencial de superfície do electrólito ( $\psi_0$ ), a densidade de carga acumulada na superfície do óxido  $\sigma_0$  e o pH.

A alteração no número de grupos superficiais carregados como um resultado de uma pequena alteração na concentração de protões na superfície é directamente relacionado à capacidade tampão<sup>8</sup> intrínseca do óxido,  $\beta_{int}$  [22,29].

$$\frac{\delta \sigma_0}{\delta pH_S} = -q \frac{\delta [B]}{\delta pH_S} = -q \beta_{int} \quad (1.22)$$

<sup>7</sup> Ligações activas são as que podem reagir com iões carregados da solução, dando lugar a uma variação da carga na superfície do óxido.

<sup>8</sup> Capacidade tampão pode ser definida como a capacidade máxima do material se manter estável à medida que se adicionam ácidos ou bases.

Onde  $[B]$  é o numero de grupos carregados, definido como  $[B] = [MO^-] - [MOH_2^+]$ , por unidade de área [30].

Por questões de neutralidade de carga, a carga superficial  $\sigma_0$  é compensada por uma carga igual mas de sinal oposto ( $\sigma_d = -\sigma_0$ ) no electrólito. A posição desta densidade de carga  $\sigma_d$  define a anteriormente referida camada dupla e as duas cargas oposta,  $\sigma_d$  e  $\sigma_0$ , paralela uma à outra formam a capacidade integral da camada dupla,  $C_{dl,i}$ . A relação entre  $\sigma_0$ ,  $\sigma_d$ ,  $C_{dl,i}$  e  $\psi_0$ , é dada por [29]:

$$\sigma_d = -\sigma_0 = -C_{dl,i}\psi_0 \quad (1.23)$$

Deste modo, a habilidade da solução do electrólito se ajustar à quantidade de carga armazenada como resultado de uma pequena mudança no potencial electrostático é definida como a capacidade diferencial da dupla camada,  $C_{dif}$ . [29]

$$\frac{\delta\sigma_d}{\delta\psi_0} = -\frac{\delta\sigma_0}{\delta\psi_0} = -C_{dif} \quad (1.24)$$

Combinando as equações (1.22) e (1.24), a sensibilidade do potencial electrostático a alterações do pH na superfície é:

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta pH_S} = \frac{\delta\psi_0}{\delta\sigma_0} \frac{\delta\sigma_0}{\delta pH_S} = -q \frac{\beta_{int}}{C_{dif}} \quad (1.25)$$

Que pode ser relacionado com o pH do *bulk* pela equação de Nernst [22]

$$pH_S = pH_B + \frac{q\psi_0}{2.3k_B T} \quad (1.26)$$

Combinada com a equação anterior leva a uma expressão geral para a sensibilidade do potencial electrostático a alterações no pH do *bulk* [30]:

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta pH_B} = -2.3 \frac{k_B T}{q} \alpha \quad (1.27)$$

$$\text{Com } \alpha = \left( \frac{2.3k_B T C_{diff}}{q^2 \beta_{int}} + 1 \right)^{-1}$$

Onde  $\alpha$  é o parâmetro de sensibilidade dimensional ( $0 < \alpha < 1$ ) que depende da capacidade tampão intrínseca do óxido e da capacidade diferencial da dupla camada. O valor da capacidade diferencial é determinado principalmente pela concentração iónica do electrólito. A capacidade tampão intrínseca depende do número de ligações superficiais ( $N_s$ ) e das constantes de dissociação ( $K_a$  e  $K_b$ ) que são características do material do óxido.

Outro importante parâmetro para caracterizar o óxido é o pH a que o número de grupos superficiais carregados positiva e negativamente é igual e consequentemente a carga líquida na superfície é zero;



ie o pH no ponto de carga zero,  $pH_{pzc}$ . Uma expressão alternativa à equação 1.27 relaciona o potencial de superfície ao pH e  $pH_{pzc}$  pode ser usada.

A sensibilidade máxima teórica pode ser calculada pela equação de Nernst (1.27) e corresponde à variação de potencial induzida pela alteração de pH de uma unidade:

$$\Delta\psi = \frac{2.3k_B T}{q} \Delta pH \quad (1.28)$$

Para um óxido idealmente sensível ( $\alpha = 1$ ) a 25°C,  $\Delta\psi = 59.2mV/pH$  que é conhecido como a sensibilidade Nernstesiana [24].

Na tabela 1.2 apresentam-se os parâmetros que definem a reactividade de alguns materiais utilizados como camadas sensíveis.

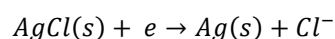
**Tabela 1.2 Valores dos parâmetros que definem a reactividade de superfície de alguns óxidos**

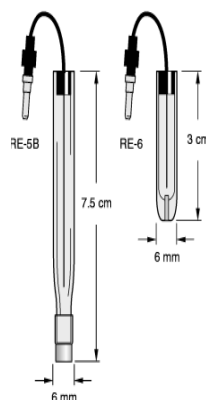
	$pH_{pzc}$	Ns	Referência
<b>SiO<sub>3</sub></b>	2.8	$5 \times 10^{14}$	[27]
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	8	$8 \times 10^{14}$	[28]
<b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	3	$10 \times 10^{14}$	[31]

#### 1.2.4. Integração e miniaturização de ISFETs

Tal como referido anteriormente, devido ao facto dos ISFETs se encontrarem em contacto directo com um electrólito, torna-se necessária a adição de um eléctrodo de referência externo que apresente propriedades tais como: estabilidade de forma que os componentes químicos do eléctrodo não reajam com as espécies solução de teste; reprodutibilidade de forma que quando aplicada uma certa polarização, o eléctrodo volte rapidamente ao equilíbrio inicial; reversibilidade termodinâmica e química; baixo coeficiente de temperatura; baixa histerese com a concentração da espécie activa [32]. Além disso, o potencial de referência aplicado ao eléctrodo não deve atingir valores elevados para evitar que surjam fenómenos como hidrólise da solução.

Dentro dos eléctrodos de referência existentes, um dos mais utilizados é o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) – figura 1.17. Consiste num fio de prata recoberto por cloreto de prata em contacto com uma solução de iões cloreto saturada. É um eléctrodo que responde a iões  $Cl^-$  provenientes do equilíbrio de solubilidade do AgCl. Para se evitar problemas de junção, usa-se uma solução bastante concentrada de KCl ou com KCl e AgCl. O processo *redox* para este eléctrodo é descrito pelo seguinte [32,33]:





**Figura 1.17 Eléctrodo de referência comercial**

Desde a introdução do ISFET por Bergveld, o uso do eléctrodo de referência tem sido assunto de discussão. Actualmente, o estudo e o desenvolvimento de sensores químicos tem-se vindo a intensificar visando a miniaturização, o que torna possível a produção em massa dos dispositivos, tornando-os assim de baixo custo [34]. Esta abordagem, no entanto, é dificultada devido à necessária utilização dos eléctrodos frágeis e de grandes dimensões [5]. A aplicação do eléctrodo de referência convencional contendo a fase líquida, mesmo sendo miniaturizado, pode não ser compatível com as atractivas propriedades dos ISFETs de estado sólido de tamanho reduzido. Dada a relevância deste assunto, várias pesquisas têm sido feitas em virtude de desenvolver eléctrodos de referência, também eles de estado sólido, que sejam totalmente compatíveis com a tecnologia de fabrico de circuitos integrados, de modo a inseri-los conjuntamente no fabrico dos próprios ISFETs.

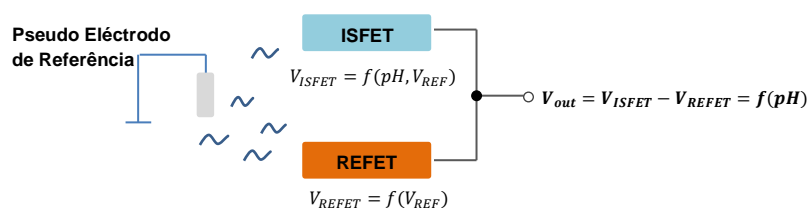
A primeira ideia de integrar o eléctrodo de referência foi sugerida em 1978, por Comte e Janata [35]. Esta consistia em ter dois ISFETs, acrescentando um pequeno compartimento fechado de *epoxy* contendo gel tampão de pH, sendo a ligação com a amostra líquida feita por um capilar de vidro. Apesar da ideia ser vantajosa em termos da adequação do sistema de medida diferencial, deixa a desejar nos objectivos a cumprir, dado que a tecnologia usada para o fabrico não é compatível com a dos circuitos integrados e a existência da fase líquida permanece. Harame et al [36] foram os primeiros a incorporar nos sensores electroquímicos um eléctrodo de filme fino de Ag/AgCl directamente exposto à solução em teste, sem qualquer electrólito interno de referência, sendo estes frequentemente referidos como *quasi reference electrodes*. Desvantagens são aqui encontradas devido à composição do filme, pois esta configuração torna-se susceptível à mudança de actividade do ião  $\text{Cl}^-$ . Para contornar isso, tentou-se a apresentação de uma configuração que preserve a estrutura básica e princípio de operação dos eléctrodos comerciais, mas com dimensões mais reduzidas. Esta montagem regride no sentido em que para garantir a actividade constante de  $\text{Cl}^-$ , é necessária a presença de um electrólito de referência interno. Esta ideia foi primeiramente apresentada por Smith e Scott [37] em que se incorpora um eléctrodo de referência de estado sólido preenchido com líquido, como parte integrante do sensor, usando a tecnologia dos circuitos

integrados e micromaquinação. Traz desvantagens na produção em massa devido ao facto de ser necessário selar um pequeno volume de KCl saturado.

Os desenvolvimentos mais recentes em relação a este assunto, focam-se no sentido de eliminar completamente a fase líquida da constituição do eléctrodo de referência. Huang et al [38] apresentaram um trabalho neste sentido, integrando eléctrodos de filmes finos de Ag/AgCl, com revestimento feito por gel de KCl. Esta membrana possui duas importantes funções, mostrando ser um electrólito de referência solidificado e tornando possível estabelecer uma ponte iónica para o eléctrodo de Ti/Pd/Ag/AgCl. Feita uma comparação com os eléctrodos de referência comerciais, revelou ser uma boa opção, sendo praticamente insensível a mudanças da concentração iónica de  $\text{Cl}^-$ .

Uma abordagem diferente surge com Matsuo et al [39,40], tentando preservar a estrutura básica de um dispositivo ISFET, em que apenas se adiciona uma membrana que é mais ou menos sensível ao pH, ou que é de alguma forma modificada de modo a demonstrar tal comportamento. Este tipo de estrutura denomina-se REFET (*Reference Field Effect Transistor*), sendo que é visto como um eléctrodo de referência baseado no transistor de efeito de campo. Trabalhos como o de Bergveld et al [41], apresentam a adição de camadas poliméricas bloqueadoras ou não bloqueadoras na superfície do sensor, o que fornece um comportamento quimicamente inerte. Outras abordagens interessantes são reveladas em [34], [42] e [43]. Conceitos relativos ao funcionamento de membranas REFET podem ser revistos em [41], onde é feito o cruzamento entre os requerimentos eléctricos e químicos.

Para medidas ISFET/REFET, o sistema de medida diferencial deve ser usado, entre um ISFET e um REFET idêntico que não reaja à concentração iónica da solução em teste. Com esta montagem, o eléctrodo de referência convencional é substituído por um *quasi*-eléctrodo de referência que pode ser facilmente incorporado no dispositivo, o qual que não é mais do que uma camada metálica a que se aplica o potencial de referência (por exemplo platina ou ouro, que por serem metais nobres não se degradam quando em contacto com o liquido). No entanto, este tipo de montagem, revela que o eléctrodo em contacto com o electrólito manifestará um potencial instável. A configuração diferencial surge assim como resposta a este problema, visto que, se os dois sensores forem polarizados ao mesmo tempo com o mesmo eléctrodo, as interferências de modo comum devido ao eléctrodo podem ser canceladas se os sinais de ambos os sensores forem subtraídos. Além disso, parâmetros parasitas como alterações de temperatura e luz são cancelados devido a este tipo de configuração [5,26,34,41,44,45].



**Figura 1.18** Esquema representativo da configuração diferencial. Baseado em [5]

Percorrendo este historial da literatura, pode então afirmar-se que várias tentativas foram feitas de criar um eléctrodo de referência de estado sólido estável por um tempo longo. A solução mais agradável passa por eléctrodos de referência sem qualquer líquido ou líquido solidificado.

Das soluções apresentadas, a mais viável mostrou ser a apresentada em [38]. No entanto, este tipo de configuração apenas sugere vantagens para temperaturas inferiores a 80 °C, visto que temperaturas mais elevadas levam à liquefacção dos géis, o que se traduz numa perda das suas interessantes propriedades. Se se pensar particularmente em aplicações que considerem a possibilidade de esterilização, o que implica temperaturas elevadas, este tipo de dispositivo não se torna viável. Aliada a esta ideia, e pensando particularmente em ambientes hospitalares, onde a necessidade de esterilização é acrescida, um conceito diferente pode ser abordado no campo dos ISFETs, no que toca ao desenvolvimento e inclusão do próprio eléctrodo de referência no substrato, assim como o tipo de substrato a utilizar.

### 1.3. ISFETs em substratos poliméricos – Dieléctricos orgânicos: Parileno C

O Parileno (ou *poly-para-xylylene*) foi referido pela primeira vez na literatura em 1947 por Szwarc como um filme quimicamente inerte, transparente e depositado à temperatura ambiente. Encontra-se disponível comercialmente mais do que um tipo de Parileno, sendo os mais comuns o Parileno C e o Parileno N (Figura 1.19). A substituição de um átomo de Cl por um dos átomos de H no Parileno C resulta num filme denso [46]. Na tabela 1.3 apresentam-se algumas das propriedades mais relevantes do Parileno C.

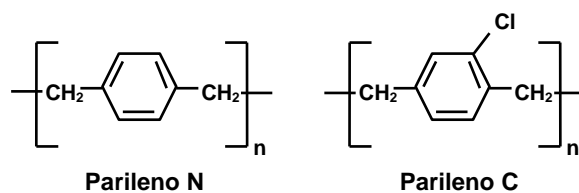


Figura 1.19 Parileno N e Parileno C

O Parileno é o único polímero que consiste numa cadeia linear de anéis Benzeno, em que a substituição de dois átomos de Hidrogénio é feita por dois grupos Metileno em lados opostos dos anéis Benzeno, servindo então como elo de ligação para o polímero.

**Tabela 1.3 Propriedades do Parileno C**

<b>Parileno C</b>	
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1.289
<b>Índice de refração</b>	1.639
<b>Constante Dielétrica (60 Hz)</b>	3.15
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Espessura uniforme e livre de cavidades</li> <li>• Leve</li> <li>• Circuitos sensíveis não são modificados pelo revestimento</li> <li>• Transparência</li> <li>• Muito baixa permeabilidade à humidade de gases</li> <li>• Resistente à tracção</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Resistência a fungos e bactérias</li> <li>• Ampla faixa de temperatura ( -200 a 200°C )</li> <li>• Resistência à radiação (aplicações espaciais)</li> <li>• Bio compatível</li> <li>• Resistente a solventes comuns</li> <li>• Resistência a ácidos e bases</li> <li>• Elevada rigidez dielétrica</li> </ul>



## 2. Técnicas de Produção

### 2.1. Sistema de Corte por Laser

Para o corte dos substratos e das máscaras em teste foi utilizado o sistema de corte por laser *Universal laser systems VLS 3.50* (Figura 2.1). Este sistema possui um laser de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), cuja radiação produzida se localiza na região infravermelha do espectro electromagnético, dado que o seu comprimento de onda ronda os  $10.6 \mu\text{m}$ . Pela elevada intensidade da radiação, o laser encontra-se contido num invólucro inacessível. Assim, é garantido o isolamento total do feixe de laser, sendo o acesso à área de processamento permitido apenas por uma pequena abertura designada por janela de feixe. Na área exterior encontra-se a óptica do sistema necessária ao direccionamento e focagem do feixe. Um primeiro espelho, colocado a um ângulo de aproximadamente  $45^\circ$ , tem como função receber o feixe proveniente da janela de feixe, encaminhando-o para um outro espelho que o direcciona para a lente de focagem, o que permite o confinamento necessário ao corte ou gravação desejada no material. Um sistema de ar é acrescentado aos elementos descritos, de modo a reduzir contaminações, fumos e detritos na área de processamento do laser. Além disso, possui a importante função de reduzir o calor produzido na zona de incidência de modo a evitar a inflamação durante o processamento de certos materiais.



**Figura 2.1 Sistema de corte por laser existente no CENIMAT**

Este equipamento pode operar em dois modos: varrimento ou vectorial. A principal diferença entre estes centra-se no facto de que o primeiro apenas permite a marca ou gravação de um padrão de pontos no material, enquanto que no segundo, o laser segue um caminho bidimensional para cortar ou marcar. A espessura de gravação/corte no modo de varrimento/vectorial é controlada através da selecção e conjugação de três parâmetros:

- Nível de potência do laser (*%Power*): esta definição encontra-se directamente relacionada com a profundidade do corte ou gravação desejados. Pode assumir valores desde 0 a 100%.
- Velocidade de processamento (*%Speed*): permite determinar o máximo da taxa de deslocação do sistema. Pode assumir valores de 0 a 100%. Este parâmetro encontra-se

directamente relacionado com o anterior, na medida em que uma elevada potência e uma reduzida velocidade traduzem resultados mais profundos, enquanto que a situação inversa traduz uma gravação/corte mais superficial.

- Número de pulsos por polegada (*PPI*): permite seleccionar a frequência de pulsação do laser. Pode assumir valores entre 0 e 1000. Os pulsos são disparados, com igual espaçamento, independentemente de eventuais mudanças de velocidade. Este parâmetro, tal como os referidos anteriormente, requer alguma optimização na selecção direccionada a cada material. Um valor demasiado elevado pode causar um maior derretimento ou carbonização das bordas durante o corte, enquanto que para valores muito baixos os pulsos podem ser emitidos tão distantemente, o que cria um efeito perfurado [47].

## 2.2. Evaporação térmica assistida por canhão de electrões

O sistema de evaporação térmica por canhão de electrões utilizado pode ser descrito tendo em consideração três partes essenciais:

- A. Sistema de vácuo, constituído por uma bomba do tipo rotatória e uma bomba do tipo turbomolecular;
- B. Câmara de alto vácuo, que possui no seu interior todos os elementos necessários para dar origem ao processo de deposição de filmes finos;
- C. Componente electrónica, que permite o controlo de todo o sistema, sendo de destacar a geração de alta tensão e a medição da espessura de cada material depositado.

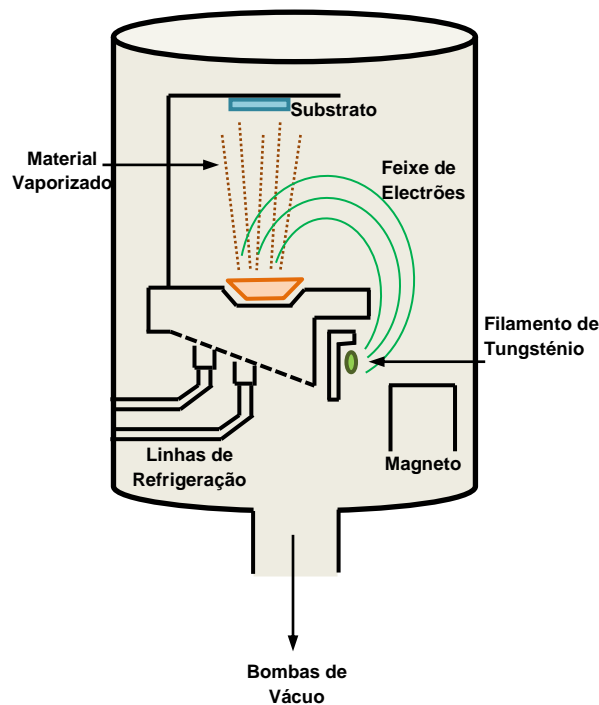
Em seguida apresenta-se uma breve descrição relativa a cada uma das componentes referidas do sistema.

As bombas do tipo rotatória asseguram o vácuo primário e são fundamentalmente compressores que extraem os gases do sistema lançando-os na atmosfera. Por norma, as bombas deste tipo permitem alcançar pressões limite de  $10^{-2}$  mbar. O último tipo de bomba referido, bomba turbomolecular, baseia-se na transferência de momento linear de um rotor a grande velocidade para as moléculas de gás, situadas entre o rotor e o estator, de modo que se confere movimento às moléculas para que saiam do sistema a bombear. Permitem atingir pressões da ordem dos  $10^{-6}$  mbar e o seu funcionamento é iniciado apenas a partir do limite de pressões alcançado pelas bombas rotatórias [48]. É importante que a concentração do gás residual no interior da câmara de deposição seja suficientemente baixa de modo a aumentar o livre percurso médio das partículas.

Para controlo de pressão são utilizados sensores do tipo *pirani* para a gama do vácuo primário, enquanto que no alto vácuo são utilizados sensores do tipo *penning*. No equipamento em causa, apenas um mostrador traduz o valor da pressão na câmara, dado que a comutação entre os dois regimes é feita de forma automática.



A câmara de alto vácuo engloba o sistema de produção e focalização do feixe, o material a evaporar, o substrato em que se deseja a deposição e um sistema de refrigeração (Figura 2.2)



**Figura 2.2** Camara de vácuo do sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões

O material a depositar encontra-se num cadinho, geralmente de grafite por ter um elevado ponto de fusão. Um filamento de tungsténio é sujeito à passagem de corrente, o que desencadeia o seu aquecimento, e posterior incandescência. Deste modo, por efeito termiónico, é produzido um feixe de electrões, o qual é acelerado pela presença de um elevado campo eléctrico. Este sistema destaca-se, em comparação com outros sistemas de evaporação, pelo facto de impedir a contaminação do filme, o qual é conseguido através da existência de bobinas magnéticas e de um sistema de refrigeração. O primeiro permite, por efeito de um campo magnético, a deflexão do feixe de electrões num arco, focando-o na superfície do material existente no cadinho. Assim, a contaminação de impurezas por parte do filamento é evitada, dado que este se encontra abaixo do cadinho. O sistema de refrigeração, por sua vez, permite o arrefecimento constante das paredes do cadinho, o que impede a fusão do material junto às paredes do mesmo, em conjunto com o facto do aquecimento ser bastante localizado. A junção dos elementos referidos permite garantir a elevada pureza do filme, assim como a evaporação de materiais que possuam um elevado ponto de fusão. Normalmente o suporte dos cadinhos existentes nesta técnica, tem a possibilidade de levar vários cadinhos, o que torna possível deposições de diferentes materiais sem a quebra de vácuo, factor muito importante quando se produz dispositivos de multi camadas.

Em termos físicos, este processo pode ser descrito pelo embate do feixe de electrões no material a depositar, sendo a sua energia cinética transformada em calor. Deste modo, a temperatura irá

aumentar o que permite que as partículas difundam da fonte para o restante espaço da câmara. O substrato encontra-se a uma temperatura relativamente mais baixa, o que permite ao material condensar e depositar-se na superfície formando um filme fino.

A taxa de deposição dos filmes é controlada através de um sensor de quartzo, sendo totalmente automatizado. [49–53]



**Figura 2.3 Sistema de evaporação térmica assistida por canhão de electrões existente no CEMOP**

Na figura 2.3 apresenta-se o sistema utilizado para depositar os contactos metálicos e o *pseudo* eléctrodo de referência dos dispositivos produzidos.

### **2.3. Pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetron**

O fenómeno de pulverização catódica foi primeiramente descrito por Grove (1852) e poucos anos mais tarde por Plucker (1858), os quais observaram que, perante uma descarga eléctrica entre dois eléctrodos inseridos numa atmosfera gasosa a baixa pressão, o ânodo se mostrava revestido por uma camada fina do mesmo material constituinte do cátodo, devido ao facto da superfície deste ser bombardeada por iões energéticos provenientes da descarga gasosa. No entanto este fenómeno só foi direccionado para a produção de filmes finos cerca de uma centena de anos mais tarde, sendo que nos dias de hoje se verifica ser uma das técnicas mais utilizadas.

O processo físico desta técnica consiste em bombardear um alvo metálico ou cerâmico com iões de elevada energia que provêm da ionização de espécies gasosas. Por transferência de momento, átomos ou agregados atómicos são arrancados do alvo, os quais posteriormente, pela existência de um campo eléctrico, são direccionados até ao substrato, depositando-se. Para que este fenómeno se

verifique é necessário que a energia transferida pelos iões incidentes seja superior à energia de ligação normal dos átomos do material. Verifica-se um desgaste progressivo do alvo.

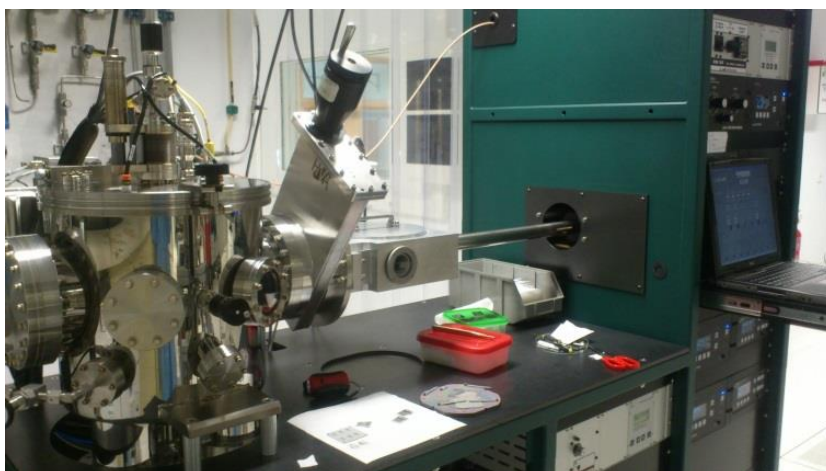
O alvo encontra-se ligado ao terminal negativo da fonte de tensão (ânodo), enquanto que o suporte do substrato (e restante câmara) se encontra ligado à massa. Um gás inerte e pesado é inserido dentro da câmara de alto vácuo, de modo a evitar a possibilidade de reagir com outros iões constituintes do plasma e possuir um maior momento linear na altura do impacto com o alvo, respectivamente. Pelas razões referidas, o Árgon é um dos gases mais utilizados, além de implicar um baixo custo comercial. É efectuada então uma descarga eléctrica a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo, o que desencadeia a ionização dos átomos dando origem à formação de iões  $\text{Ar}^+$ , os quais são acelerados pela diferença de potencial sentida. Nesta altura é verificado o embate dos iões acelerados com o alvo, sendo que se libertam não só os átomos ou agregados atômicos do material do alvo, como também electrões secundários que, quando acelerados garantem a origem de mais iões  $\text{Ar}^+$ .

Esta técnica pode ser melhorada em termos de eficiência, recorrendo-se a um magnetrão colocado sob o alvo, designando-se assim por pulverização catódica assistida por magnetrão. Um campo magnético intenso restringe o movimento dos electrões à vizinhança do cátodo, o que a pressões de gás mais reduzidas, permite uma maior eficiência de ionização, garantindo um aumento da taxa de deposição [54].

Tendo em conta a descrição do processo até ao momento, apenas seria possível o seu progresso considerando a utilização de alvos condutores. Na presença de um alvo isolante conjuntamente com um campo eléctrico estacionário, verificar-se-ia um aumento do potencial de superfície devido à acumulação de cargas, o que impediria o decorrer do processo. Este impedimento pode ser contrariado com a aplicação de uma corrente alternada de alta frequência no alvo (radiofrequência-frequência (RF) típica de 13.6 MHz), anulando a carga acumulada. Assim, a técnica descrita designa-se por pulverização RF, o que permite a utilização de alvos isolantes, além de permitir com um só aparelho, depositar filmes condutores, isolantes e semicondutores.[54,55]

Existem inúmeras vantagens da técnica de pulverização catódica, entre as quais:

- Boa adesão do revestimento ao substrato
- Possibilidade de trabalhar a pressões de trabalho muito baixas o que permite depositar materiais de elevada pureza.
- As temperaturas durante a deposição são relativamente baixas. A ionização directa dos átomos do material a depositar providencia benefícios previamente só conseguidos em substratos aquecidos.
- A possibilidade de se rodar ou deslocar as amostras relativamente à fonte durante a deposição permitem uniformizar as espessuras dos revestimentos.[49]–[51], [56]



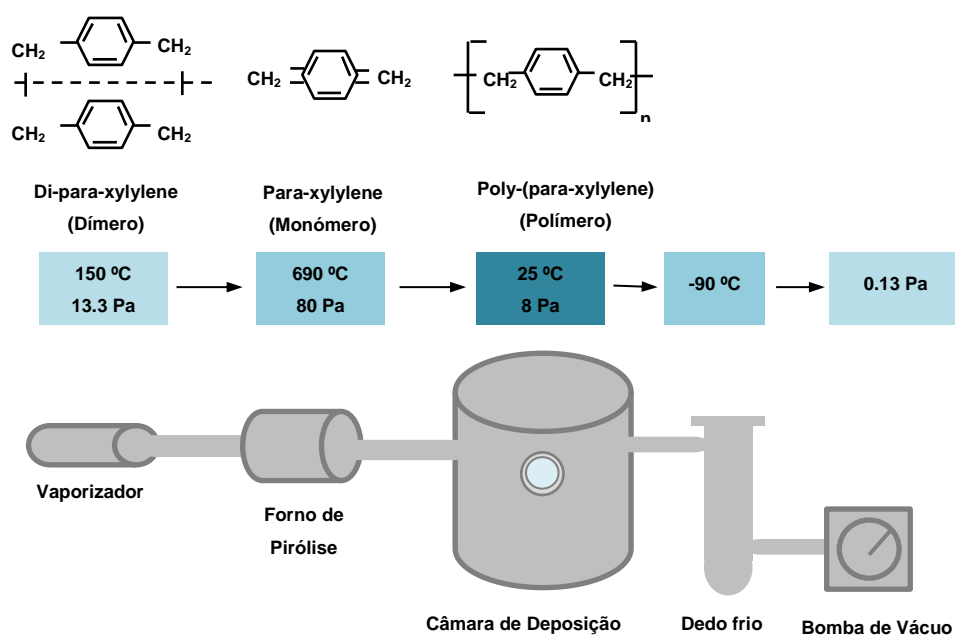
**Figura 2.4 Sistema de pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetrão existente no CEMOP**

#### **Condições de deposição dos filmes de GIZO e de $\text{Ta}_2\text{O}_5$**

- **GIZO:** Ar/O<sub>2</sub> 14/0.5 sccm/sccm;  $P_{\text{dep}} = 0.3 \text{ Pa}$ ;  $P_{\text{rf}} = 100 \text{ W}$ ;  $t_{\text{dep}} = 13'30''$  (~35 nm);  $t_{\text{pre-sputtering}} = 5'$ .
- **$\text{Ta}_2\text{O}_5$ :** Ar/O<sub>2</sub> 14/1 sccm/sccm;  $P_{\text{dep}} = 0.3 \text{ Pa}$ ;  $P_{\text{rf}} = 75\text{W}, 100\text{W e } 150 \text{ W}$ ;  $t_{\text{pre-sputtering}} = 5'$ .

#### **2.4. Sistema de deposição de Parileno**

O sistema de deposição do Parileno consiste num sistema de deposição química de vapores (CVD - *Chemical Vapor Deposition*) e é constituído por várias câmaras. A câmara de vaporização, o vaporizador, consiste num tubo horizontal na parte inferior do equipamento que permite ao utilizador colocar no sistema uma barquinha de alumínio contendo os grãos de Parileno na forma de dímero. Seguidamente, encontra-se o forno de pirólise, um tubo vertical conectado ao vaporizador, tomando aqui lugar a quebra das ligações do dímero em monómeros. Ao chegar à câmara de deposição que está à temperatura ambiente é depositado. Um dedo frio é incluído também no sistema a fim de recolher os desperdícios no processo de deposição e ajudar a manter o vácuo. O sistema de deposição encontra-se representado de forma esquemática na figura 2.5.



**Figura 2.5 Esquema do processo de deposição do Parileno**

Depois de se colocar o dímero na câmara de vaporização, as amostras na câmara de deposição e o vácuo se encontrar estabilizado no sistema, o processo é activado, começando a temperatura a aumentar. Pouco antes do forno de pirólise atingir o seu valor de referência (690 °C), a temperatura começa também a aumentar no vaporizador e a partir de aproximadamente 100 °C o dímero começa a sublimar e ao passar pelo forno da pirólise é transformado em monómero e a pressão na câmara de deposição aumenta. A pressão na câmara de deposição é mantida constante (pressão de trabalho) através de um circuito de realimentação que ajusta a temperatura do vaporizador. A deposição decorre enquanto houver dímero na barquinha, e quando este é totalmente consumido deixa de ser possível manter a pressão de trabalho na câmara e o sistema assume que terminou o processo de deposição, desligando todos os fornos.

Num processo de deposição de Parileno são definidos apenas alguns parâmetros: a massa de dímero (que irá definir a espessura final do filme), a pressão de base (que o sistema assume como o valor mínimo a partir do qual pode iniciar ou terminar os ciclos de aquecimento) e a pressão de trabalho. Quanto mais reduzida for esta, mais lento é o processo de deposição e mais densos serão os filmes. Para melhorar a adesão do Parileno aos substratos, deve ser incluído no procedimento experimental o uso de um promotor de adesão, denominado Silano-A-174, cujo nome químico é *3-Methacryloxypropyltrimethoxysilane* ( $C_{20}H_{20}O_5Si$ ) [57].



**Figura 2.6 Sistema de deposição de Parileno existente no CEMOP**

Neste trabalho foi utilizado o sistema *Specialty coating Systems Model PDS 2010 Labcoater 2*, representado na figura 2.6

### 3. Técnicas de Caracterização

#### 3.1. Caracterização Estrutural

##### 3.1.1. Perfilometria

Para medir a espessura dos filmes foi utilizado o perfilómetro *Ambios XP-200*. As medições consistem a fazer passar uma ponta de diamante (com 2.5  $\mu\text{m}$  de raio) numa zona com um degrau bem definido.

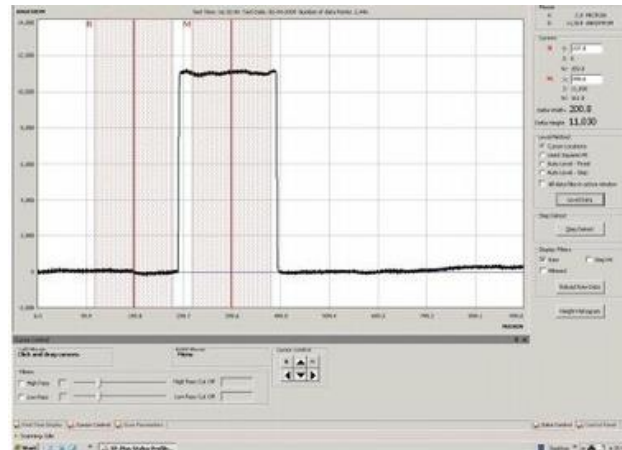


Figura 3.1 Representação de gráfico obtido em medição de espessuras [6]

Pela imagem gráfica obtida determina-se a espessura, posicionando um cursor na zona sem filme e outro na zona com filme, como representado na figura 3.1.

##### 3.1.2. Microscopia de Força Atómica (AFM)

A microscopia de força atómica (AFM) fornece perfis de superfícies com elevada resolução. Dos modos de varrimento, o modo de contacto é dos mais utilizados, o qual opera por varrimento da amostra por uma sonda, pela acção de um sistema piezoeléctrico. A sonda é constituída por um *cantilever* ligado a uma *tip*, geralmente feita de silício (Figura 3.2).

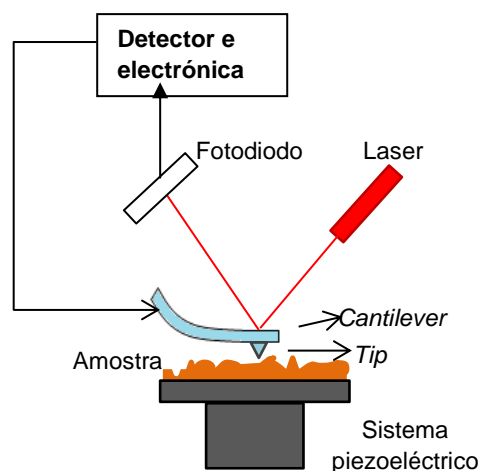


Figura 3.2 Processo de medição em AFM

Uma força extremamente baixa é mantida no *cantilever*, empurrando assim a *tip* contra a amostra à medida que a amostra é varrida. O AFM regista as deflexões do *cantilever* de forma a manter a força de interacção constante. Ou a força de repulsão entre a *tip* e a amostra ou a deflexão da *tip* é gravada relativamente à variação espacial e então convertida numa imagem da superfície da amostra. A pequena deflexão do *cantilever* pode ser medida usando um feixe laser reflectido do topo da superfície do *cantilever* para um fotodíodo.



**Figura 3.3. Microscópio de AFM existente no CENIMAT**

Esta técnica não requer uma cuidada preparação de amostra e a sua elevada resolução permitem utilizá-la em vários campos de pesquisa, como ciências dos materiais, química, biologia e física [58, 59]. As amostras deste trabalho foram analisadas utilizando o Microscópio de AFM da *Asylum Research MFP3D* (Figura 3.3), com *tips* de Si com  $f_{res}$  de 300 kHz e  $k=26.1$  N/m .

### **3.1.3. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)**

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) permite obter imagens de elevada resolução da superfície de uma amostra na escala nanométrica. Quando um feixe de electrões de elevada energia é direccionado para um dado material ocorrem fenómenos como absorção de electrões pela amostra, reflexão de electrões primários (*backscattered*), emissão de electrões secundários e emissão de radiação electromagnética. Para obter imagens por SEM, um feixe de electrões é gerado tipicamente pelo aquecimento de um filamento de tungsténio (cátodo), sendo os electrões emitidos por efeito termiónico ou nos equipamentos mais recentes por efeito de emissão de campo. Um eléctrodo (ânodo) com um potencial eléctrico muito atractivo “puxa” os electrões. A diferença de potencial entre o filamento e o ânodo define a energia do feixe, geralmente entre 1 e 30 keV. O transporte e focagem do feixe é feito através de lentes electromagnéticas. O feixe é varrido sobre a amostra em linhas



sucessivas por meio de campos magnéticos. O feixe de electrões/fenómeno de interacção com o material mencionado acima é então analisado por diferentes detectores. A imagem convencional de SEM é formada pela detecção de electrões secundários emitidos pela amostra. Neste modo, a topografia da superfície pode ser analisada, porque o número de electrões secundários emitidos depende do ângulo entre o feixe incidente e a superfície da amostra onde colide, portanto um contraste é obtido entre as diferentes regiões da amostra. A detecção de electrões retrodifundidos pode fornecer informação sobre a composição química da amostra, o que é conseguido pelos diferentes números atómicos dos elementos.

Quando se analisam amostras não condutoras, deve fazer-se um revestimento com um filme fino condutor (como grafite), caso contrário verificar-se-ia uma acumulação de carga e consequente deflexão do feixe de electrões. Uma bomba rotatória e uma bomba turbomolecular ligadas em série são responsáveis pela geração do grau de vácuo desejado [58,60].

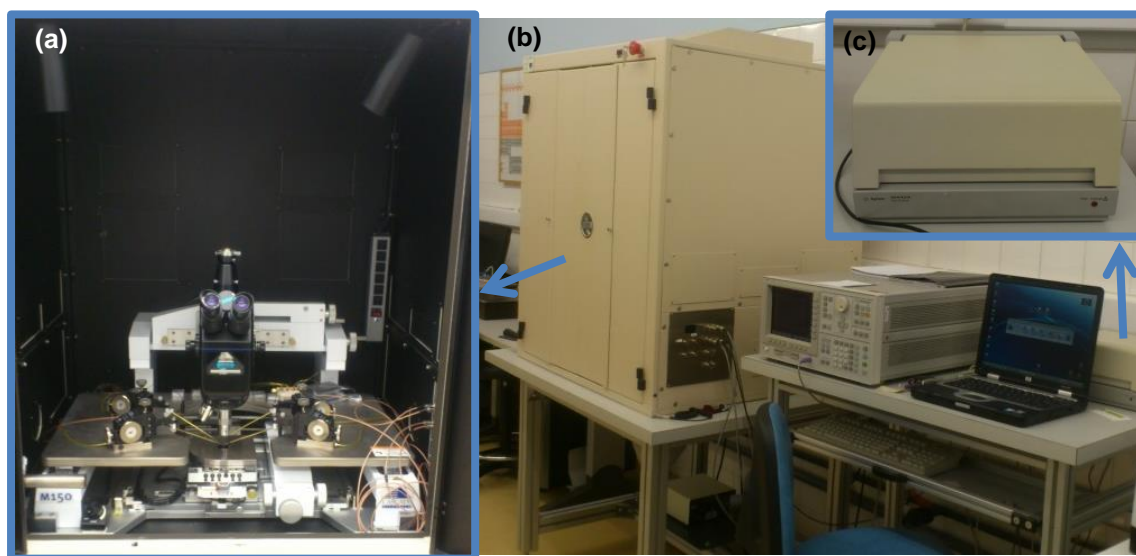


**Figura 3.4 SEM-FIB Cross-Beam Auriga System da Zeiss**

Neste trabalho foi utilizado um SEM-FIB *Cross-Beam Auriga System da Zeiss*, existente no CENIMAT (Figura 3.4).

### **3.2. Caracterização eléctrica**

As curvas características dos dispositivos (de transferência e de saída) foram obtidas recorrendo ao analisador de parâmetros semicondutores 4155 C da *Agilent* e microprovador *Cascade M150* apresentado na figura 3.5. As medidas foram feitas em ambiente escuro para minimizar efeitos de fotocondutividade no semicondutor. A partir desta caracterização foi feita uma avaliação acerca da viabilidade dos transístores como sensores de pH. No caso em que os parâmetros eléctricos se revelaram satisfatórios procedeu-se à deposição das camadas sensíveis/não sensíveis, para caracterizá-los como ISFETs.



**Figura 3.5** Microprovador *Cascade M150* e Analisador de parâmetros semicondutores *4155 C* da *Agilent*; a) detalhe da montagem das pontas de medida do microprovador (b) visão geral do equipamento de caracterização e (c) Unidade complementar da *Agilent*.

A caracterização dos ISFETs foi feita recorrendo a uma unidade complementar do equipamento referido anteriormente, de acordo com a montagem experimental descrita em 4.3. A sensibilidade ao pH foi avaliada a partir das curvas de transferência no regime linear. Foi estabelecido um tempo de estabilização de três minutos após colocar o sensor em contacto com a solução de pH. Seguidamente obtiveram-se cinco curvas de transferência consecutivas. Entre cada medição o sensor foi lavado três vezes com a solução de pH seguinte.

#### 4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas as etapas de realização do trabalho. Em primeiro lugar é feita uma breve descrição da fase inicial da optimização de parâmetros e da estrutura dos dispositivos, em seguida apresentam-se as etapas de produção dos mesmos. Por fim, descreve-se a montagem experimental projectada para simplificar o procedimento experimental.

##### 4.1. Projecto e optimização de máscaras mecânicas

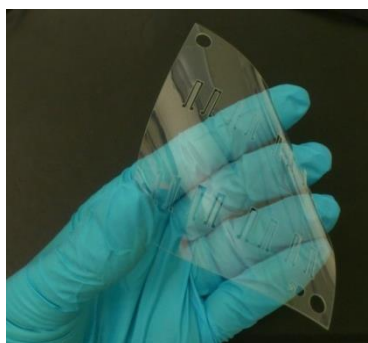
A primeira fase do projecto centrou-se em definir o desenho das máscaras mecânicas para a deposição das diferentes camadas dos dispositivos. Estas foram projectadas utilizando o programa de desenho *Adobe Illustrator* (Apêndice II). Foram feitas máscaras em PET (Politereftalato de etileno), cortadas no sistema de laser. Foram primeiramente optimizados os parâmetros de corte de modo a melhorar a resolução do corte (Tabela 4.1). Foi conseguida uma resolução de cerca de 100  $\mu\text{m}$  para a separação dos eléctrodos fonte e dreno. A produção dos dispositivos feita inicialmente com as máscaras de PET (Figura 4.1), permitiu avaliar a viabilidade da estrutura projectada para os dispositivos. Uma vez que os resultados foram positivos, foram mais tarde produzidas máscaras em alumínio (Figura 4.2), que são mais robustas.

**Tabela 4.1** Parâmetros óptimos para o corte de máscaras descartáveis em PET

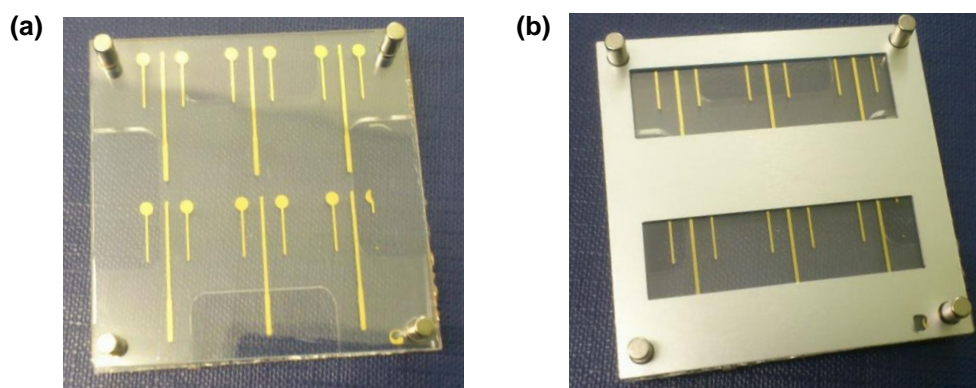
<b>Power (%)</b>	25
<b>Speed(%)</b>	100
<b>PPI</b>	300

Para se produzir os dispositivos é necessário padronizar cada uma das camadas; assim foram fabricadas máscaras mecânicas para definir:

- Eléctrodo de porta e eléctrodo de referência
- Semicondutor
- Dieléctrico
- Eléctrodos fonte e dreno e eléctrodo de referência
- Camada sensível

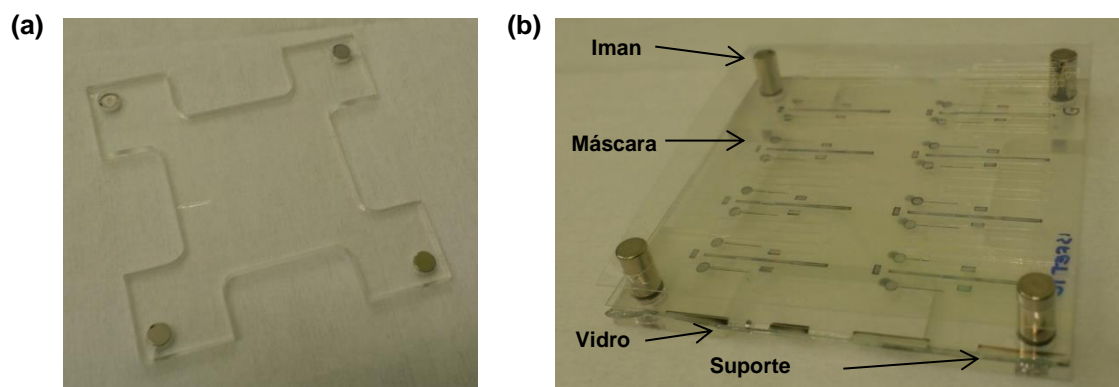


**Figura 4.1** Máscara em PET cortada no sistema de corte por laser



**Figura 4.2 (a) Substrato em PET inserido em suporte de acrílico (b) alinhamento da máscara em alumínio para deposição da camada dielétrica**

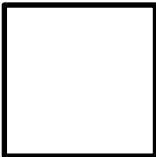
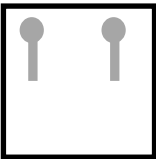
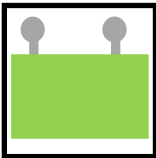
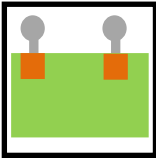
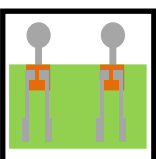
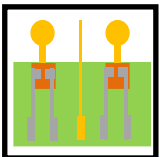
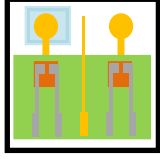
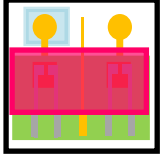
Para garantir um correcto alinhamento das máscaras com o substrato, entre as diferentes etapas de produção foi também concebido e desenvolvido um suporte também desenhado em *Adobe Illustrator*. O material utilizado para o suporte foi o acrílico e foi cortado no sistema de corte por laser (Figura 4.3 a). Para o alinhamento substrato/máscaras foram colocados ímans nas extremidades do suporte de acrílico. Os ímans apresentam a vantagem de garantir um correcto alinhamento das máscaras com os substratos e podem também ser facilmente retirados. Assim, caso se utilizem substratos de vidro, os ímans podem ser colocados por cima destes mantendo o mesmo alinhamento (Figura 4.3 b).



**Figura 4.3 (a) Suporte em acrílico (b) Sistema de alinhamento com suporte, substrato de vidro e máscara em PET**

## 4.2. Produção de dispositivos

Apresentam-se de seguida as diferentes etapas de produção dos dispositivos.

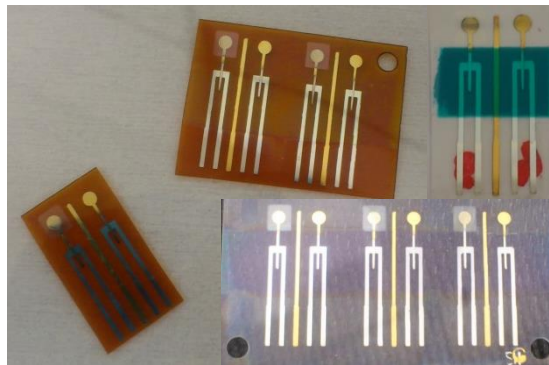
			Material	Equipamento
1		Corte do substrato	Substrato polimérico (ex: PET ou Kapton)	Sistema de corte a laser
2		Deposição do eléctrodo de porta	Alumínio	Evaporação térmica assistida por canhão de electrões
3		Deposição do dieléctrico	Parileno C	Sistema de deposição de Parileno
4		Deposição do semicondutor	GIZO <sup>9</sup>	Sistema de pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetirão
5		Deposição dos eléctrodos fonte e dreno	Alumínio	Evaporação térmica assistida por canhão de electrões
6		Deposição da camada não sensível e <i>pseudo</i> eléctrodo de referência	Ouro	Evaporação térmica assistida por canhão de electrões
7		Deposição da camada sensível	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Sistema de pulverização catódica de radiofrequência assistida por magnetirão
8		Definição da área de contacto com o electrólito	Cera	Impressora Xerox

<sup>9</sup> Semicondutor baseado em óxidos de gálio, índio e zinco

As etapas 1 a 5 demonstram as etapas normais de produção de um TFT. As restantes três correspondem à composição da configuração diferencial.

À excepção da camada dieléctrica, todas as outras foram depositadas considerando as técnicas já habituais para a produção de TFTs no CENIMAT.

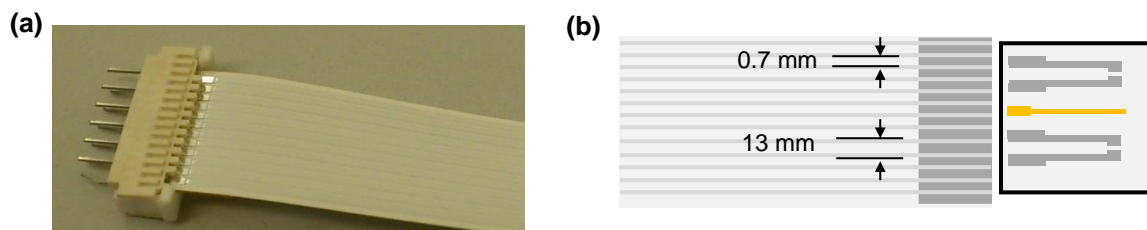
Na figura 4.4 estão representados alguns dos dispositivos produzidos.



**Figura 4.4** Dispositivos produzidos em substrato de PET e Kapton. Definição de área sensível com cera (em azul)

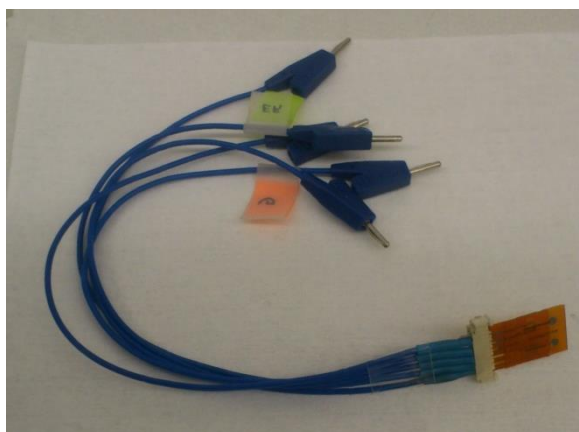
### 4.3. Montagem experimental

Os dispositivos foram concebidos de forma a serem adaptados a fichas *standard* facilitando o processo de medida no Microprovador. Foram utilizadas fichas ZIF (do inglês, *Zero Insertion Force*) por possuírem um manuseamento versátil. Normalmente são utilizadas em simultâneo com cabos planos ZIF (figura 4.5 (a)) e deste modo o desenho dos contactos dos sensores foram adaptados às dimensões destas fichas (Figura 4.5 (b)).



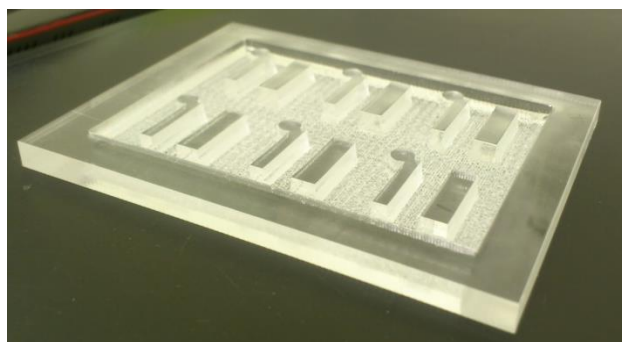
**Figura 4.5** (a) Ficha e cabo plano ZIF (b) Esquema representativo das dimensões adaptadas do cabo ZIF aos contactos do sensor

Para ligar a ficha ZIF ao equipamento de medida foram soldados cabos *banana* de 2mm aos pins, como mostrado na figura 4.6.



**Figura 4.6 Ficha ZIF com cabos soldados para ligação ao equipamento de medida**

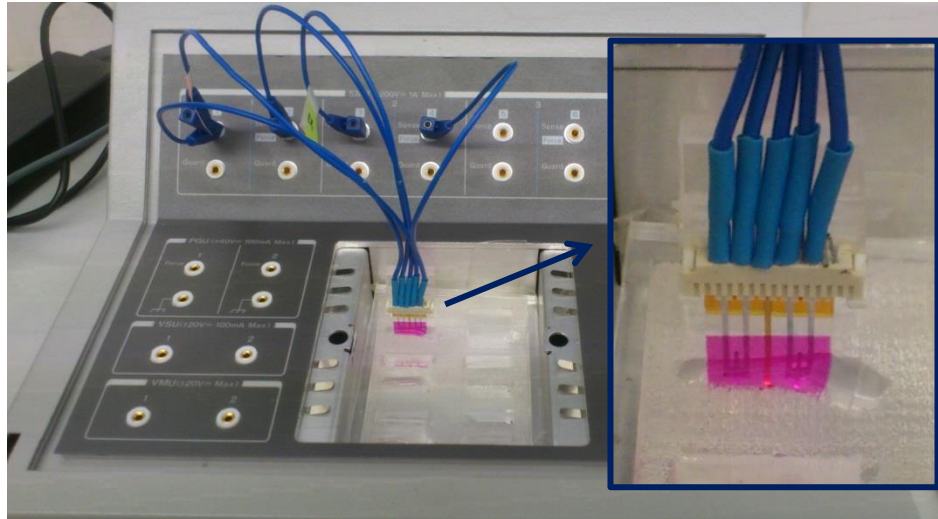
Uma vez que os sensores vão ser utilizados em soluções de pH foi desenvolvido também um suporte com vários reservatórios adaptado à ficha e ao sistema de medida. Foi feito um molde em acrílico (Figura 4.7), utilizando o modo de varrimento do sistema de laser, o qual foi depois preenchido com PDMS (polidimetilsiloxano). O PDMS foi escolhido por ser um polímero inerte que apresenta características hidrofóbicas e tem uma boa adesão à maior parte das superfícies o que permitiu manter o sensor imóvel durante as medições. A ficha com o sensor é fixa num bloco de acrílico que encaixa num dos rectângulos apresentados na figura, mantendo o sensor suspenso sobre o reservatório. O reservatório tem também espaço para fixar um eléctrodo de referência.



**Figura 4.7 Molde feito em acrílico no sistema de laser**



Na figura 4.8 é apresentada a montagem experimental final. Foram projectados vários reservatórios caso se pretenda utilizar em cada um diferentes soluções de teste.



**Figura 4.8 Montagem experimental final**



## 5. Apresentação e Discussão de Resultados

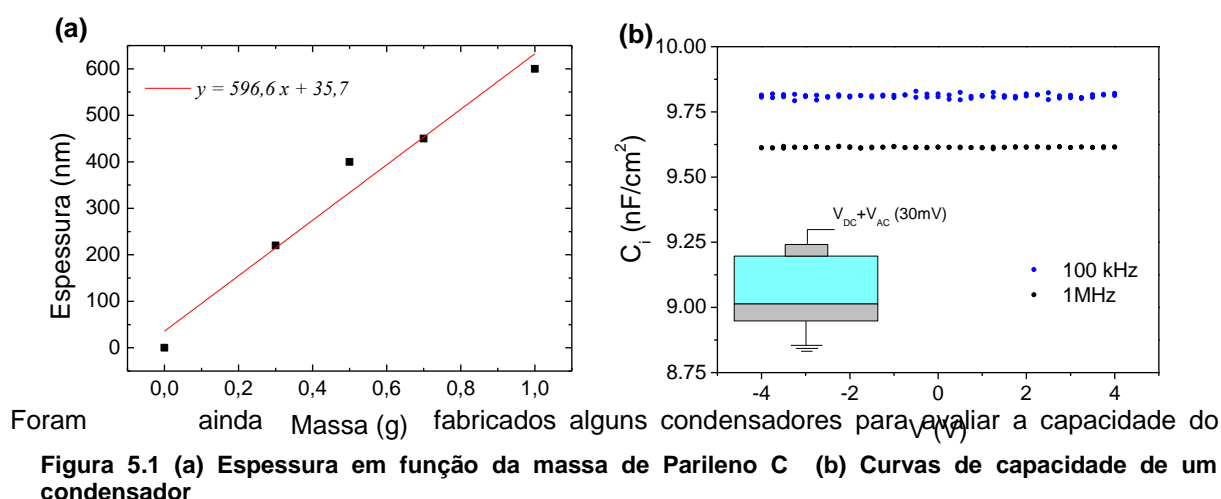
Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Em primeiro lugar são apresentados os resultados relativamente ao Parileno C e aos TFTs produzidos utilizando o mesmo como dielétrico. Por fim, são avaliados os dados obtidos relativamente aos ISFETs.

### 5.1. Parileno C como dielétrico em TFTs

Até ao início do trabalho em questão, a técnica de deposição de Parileno não se encontrava muito explorada no CENIMAT, de modo que foi necessário estabelecer a calibração do equipamento, relacionando a massa de Parileno utilizada com a espessura do filme obtida. Foram por conseguinte depositados filmes utilizando diferentes quantidades de dímero e através da técnica de perfilometria foram medidas as seguintes espessuras:

**Tabela 5.1 Espessuras correspondentes à massa de Parileno C utilizada na deposição**

Massa (g)	Espessura (nm)
0.3	220
0.5	400
0.7	450
1.0	600



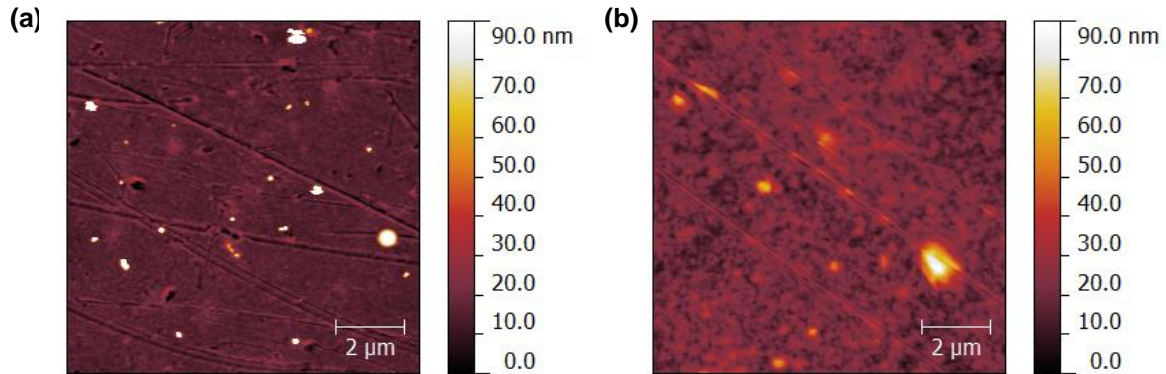
Foram ainda fabricados alguns condensadores para avaliar a capacidade do

**Figura 5.1 (a) Espessura em função da massa de Parileno C (b) Curvas de capacidade de um condensador**

Parileno e cuja resposta se encontra na figura 5.1b, obtendo-se um valor para a constante dielétrica de 2.5, não muito distante do previsto.

A técnica de microscopia de força atómica foi utilizada com o intuito principal de avaliar a topografia da deposição da camada dielétrica em substratos poliméricos. Apresentam-se em seguida as

imagens relativas à topografia do substrato e do dielétrico utilizados (figura 5.2 (a) e (b) respectivamente).

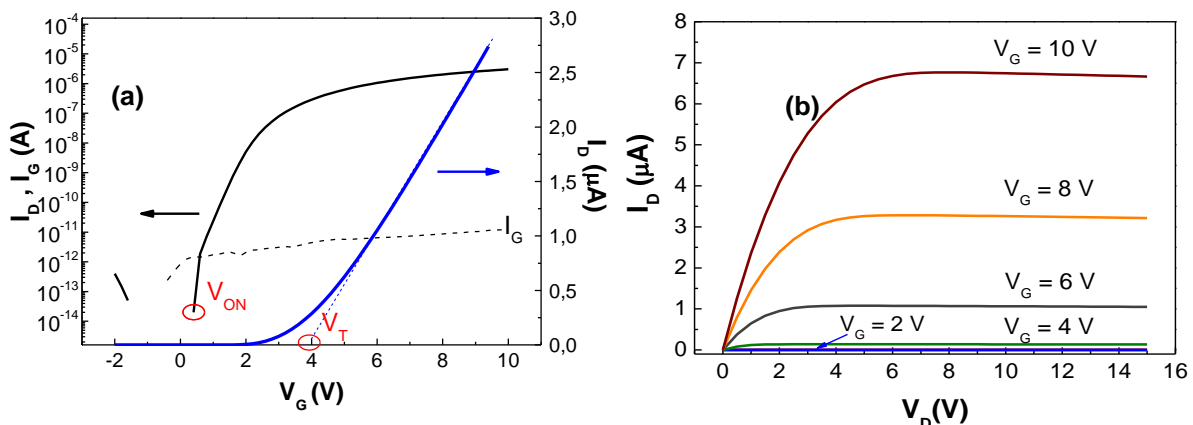


**Figura 5.2** Imagens topográficas obtidas por AFM (a) PET (b) Parileno C sobre PET

A análise das imagens obtidas revelou uma rugosidade de 6.4 nm para o substrato de PET e de 6.9 nm para o filme de Parileno C sobre esse substrato. A diferença entre estes valores permite concluir que a deposição do filme de Parileno é na sua generalidade uniforme. Apesar da figura 5.2 (b) apresentar uma maior variância de cores, tal pode ser explicado pelas depressões verificadas na figura 5.2 (a). Assim, ao realizar-se a deposição do filme, este irá preencher as “falhas” existentes no substrato.

Posteriormente foi iniciada a produção de TFTs utilizando o Parileno C como dielétrico. Apesar do objectivo se centrar em produzir transístores em substratos poliméricos, foi primeiro utilizado vidro *Corning* como substrato, de modo a testar a fiabilidade da estrutura desenhada para os TFTs pretendidos. Estes primeiros dispositivos serviram também para ajustar algumas dimensões críticas nas máscaras mecânicas, como a sobreposição efectiva dos eléctrodos porta com os da fonte e dreno e determinar as margens de segurança para garantir um correcto alinhamento das máscaras. Proceda-se a uma avaliação dos parâmetros característicos destes dispositivos, uma vez que se observaram algumas diferenças nas suas características quando comparados factores tais como a espessura do dielétrico, tipo de estrutura (*bottom gate* ou *top gate*) e tipo de substrato utilizado.

Na figura 5.3 apresentam-se dois gráficos característicos de um destes dispositivos ilustrando a obtenção de  $V_T$  e  $V_{ON}$  no regime linear (figura 5.3a) e umas curvas de saída (figura 5.3b).



**Figura 5.3** Curva de transferência no regime linear,  $V_D = 1V$  (a) e curva de saída (b) para um TFT fabricado sobre vidro *Corning*

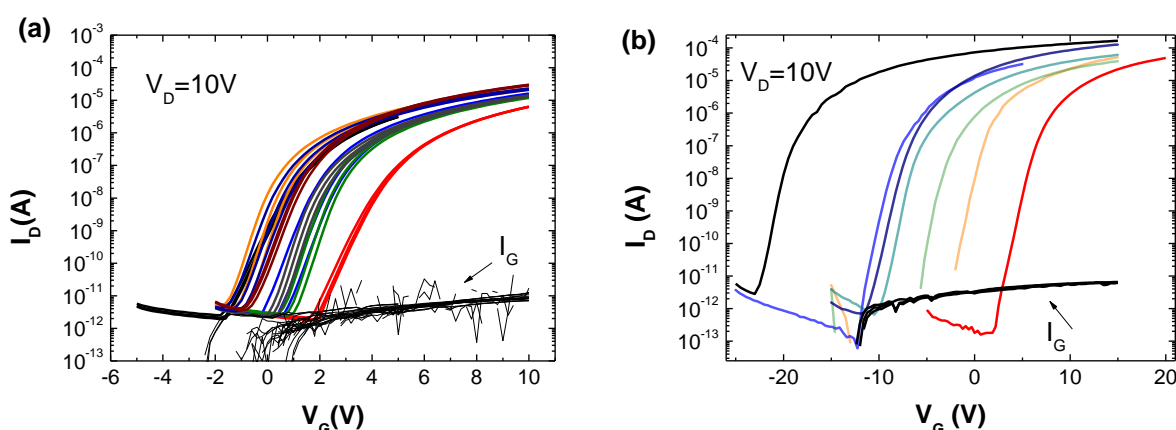
Os parâmetros eléctricos dos diferentes casos estudados foram obtidos conforme descrito na secção 1.2.1.2 e são apresentados na tabela 5.2.

É possível observar que os primeiros transístores produzidos apresentam bons desempenhos, sendo de referir alguns pontos:

- Os dispositivos aguentam tensões elevadas, sem a degradação do dieléctrico
- Corrente de fuga reduzida,  $I_G \sim 10^{-11}$  A, indicando que o Parileno está a comportar-se como um bom dieléctrico
- Razão *On/Off* na ordem de  $10^7$
- As curvas de saída seguem o comportamento ideal descrito pela teoria dos transístores de efeito de campo, notando-se inicialmente (baixo  $V_D$ ) um regime onde  $I_D$  aumenta linearmente com  $V_D$ , passando depois por um regime quadrático de transição e chegando finalmente à situação de saturação, para altos valores de  $V_D$ , no qual se verifica um declive praticamente inexistente, o que indica que toda a espessura do semiconductor pode ser depletada de electrões livres.

No entanto, visto serem estes os dispositivos produzidos na fase inicial do projecto e portanto ainda numa fase de testes acerca do *design* do dispositivo e do processo de deposição do dieléctrico, verifica-se uma dispersão nos valores dos parâmetros superior ao desejado para os vários dispositivos do substrato. Os valores médios dos vários parâmetros como as mobilidades, as tensões *on* ( $V_{ON}$ ) e de limiar ( $V_T$ ) para os diferentes substratos encontram-se na tabela 5.2.

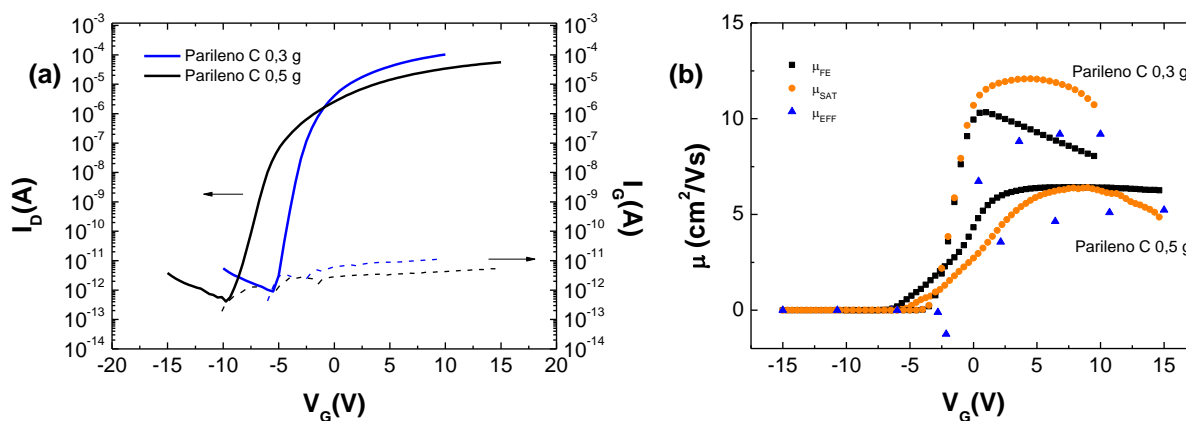
Na figura 5.4 apresentam-se as curvas de transferência dos vários dispositivos para dois substratos testados, vidro *Corning* e PET que ilustram a variabilidade nos resultados.



**Figura 5.4** Curvas de transferência de TFTs em dois substratos: (a) Corning (b) PET

O alinhamento das máscaras nos substratos de vidro foi mais eficaz, uma vez que por ser um substrato mais robusto, não sofre tanto com o manuseamento. No entanto, mesmo em PET, os dispositivos obtidos realçam as excelentes qualidades do Parileno como dieléctrico.

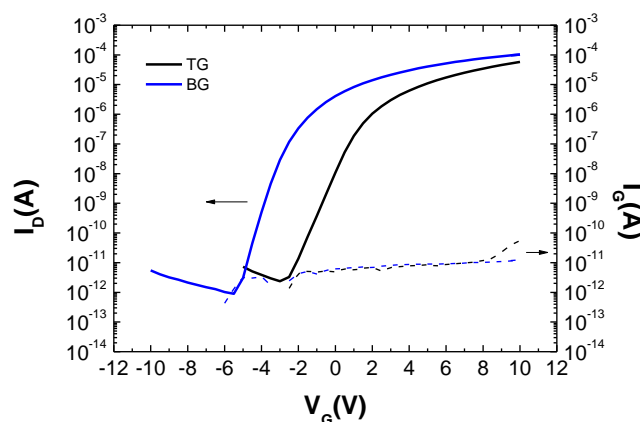
Um outro facto que pode ajudar ao controlo de alguns dos parâmetros avaliados é a espessura do dielétrico, uma vez que com a diminuição desta também é diminuído o volume de armadilhas e cargas nesse material. Na figura seguinte compara-se o desempenho de dispositivos com camada dielétrica de Parileno C de 400 nm e 220 nm de espessura, correspondentes a deposições com massas 0.5 g e 0.3 g, respectivamente. Apresenta-se também as mobilidades para estes dois casos.



**Figura 5.5 (a) Curvas de transferência para TFT em substrato de PET com diferentes espessuras da camada de dielétrico (b) mobilidades efectiva, de efeito de campo e de saturação**

Com a diminuição da espessura do dielétrico verifica-se uma menor variação dos parâmetros avaliados, o que garante que há um maior controlo dos dispositivos ao longo do substrato. Os valores da tensão de limiar sofrem menos variação, que poderá ser devido a um menor número de cargas e armadilhas. Os valores de mobilidades são no geral superiores no caso em que a espessura do dielétrico é menor.

Tendo em conta os resultados anteriores, manteve-se a espessura do dielétrico em 220 nm. Assim sendo, foram produzidos TFTs de estrutura *bottom* e *top gate*, o que também merece ser alvo de comparação dadas as diferenças encontradas. Ambos os casos se encontram representados na figura 5.6 para dois dispositivos.



**Figura 5.6 Curvas de transferência para TFT em substrato de PET de estrutura *top gate* (TG) e *bottom gate* (BG)**

É de salientar que o valor da tensão de limiar é positivo no caso da estrutura TG, o que não se verificava no caso das estruturas BG. Todos os parâmetros apresentam uma menor variação, como se pode verificar na tabela 5.2.

Para além do PET, foram produzidos TFTs utilizando outros substratos poliméricos, tais como o Kapton. Foi ainda testada o fabrico dos TFTs sobre Parileno, usando substratos de PET/Parileno C e Vidro/Parileno.

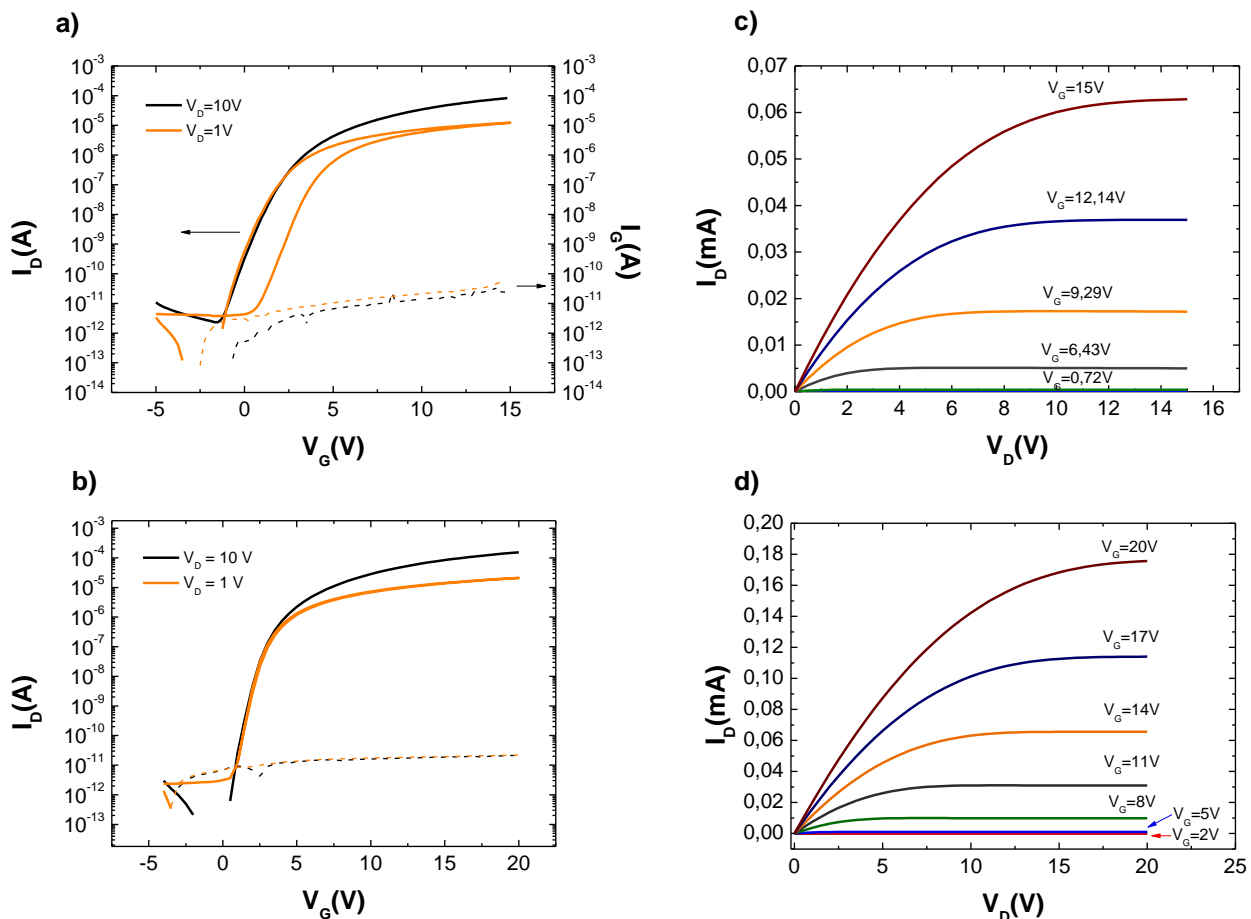


Figura 5.7 a) e b) Curvas de transferência para TFT em substrato de Vidro/Parileno C e Kapton respectivamente; b) e d) curvas de saída para TFT em substrato de Parileno C e Kapton respectivamente

As figuras anteriores 5.7 a) e b) evidenciam um bom desempenho das curvas de transferência dos TFTs nos substratos poliméricos referidos. As razões *on/off* obtidas encontram-se na ordem de  $10^7$ . As correntes de fugas representadas graficamente evidenciam o bom desempenho do Parileno C como dielétrico, facto que se mantém constante para todos os casos anteriormente mostrados. A histerese nas curvas de transferência revelou-se sempre superior para os TFTs de estrutura *bottom gate* que nos TFTs de estrutura *top-gate* (verificado nas curvas de transferência para  $V_d = 1V$ ). Tal leva a que surja a hipótese de que com os materiais utilizados no processo de produção para as diferentes camadas, seja criada uma melhor interface quando o Parileno é depositado sobre o semiconductor

(TG), do que a situação inversa (BG). No entanto são necessários mais testes em mais substratos para se poder confirmar esta hipótese.

Dos parâmetros presentes na tabela 5.2 é também de evidenciar que a variabilidade dos parâmetros se revela, na sua generalidade, muito menor quando utilizado o Kapton como substrato. Para além do Kapton ser um substrato mais puro e resistente, os dispositivos foram produzidos utilizando já máscaras de alumínio que permitiu suprimir problemas de torção que existia nas de PET, e garantir um melhor alinhamento entre os padrões.

Também se fabricaram dispositivos com outros metais como o Ti/Au nos contactos, mas os resultados obtidos não foram satisfatórios e por isso não são representados.

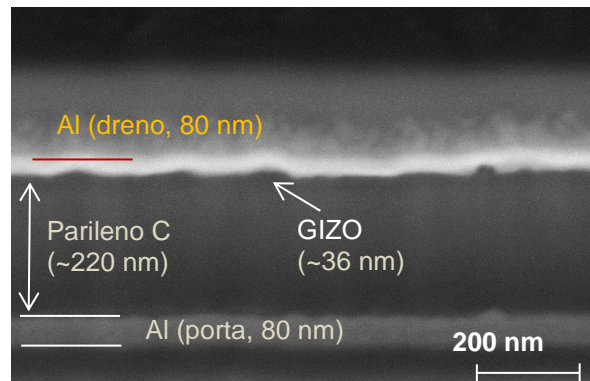
No Apêndice III apresenta-se uma tabela com todos os substratos produzidos ao longo deste trabalho e algumas curvas características.

Tabela 5.2 Média dos Parâmetros eléctricos dos dispositivos para cada substrato<sup>10</sup>.

Substrato/Estrutura		$t_d$ (nm)	Razão On/Off	$\Delta$ Razão On/Off	$V_T$ (V)	$\Delta V_T$ (V)	$V_{ON}$ (V)	$\Delta V_{ON}$ (V)	S (V/dec)	$\Delta S$ (V/dec)	$\mu_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\Delta \mu_{eff}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{fe}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\Delta \mu_{fe}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$\Delta \mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)
Corning	BG	400	$3.7 \times 10^6$	$1.8 \times 10^8$	3.10	0.90	-0.07	1.14	0.50	0.07	6.01	1.57	7.81	1.78	7.82	2.06
Parileno C	BG	400	$1.5 \times 10^7$	$1.6 \times 10^7$	2.80	3.79	-4.25	5.93	2.70	2.48	17.93	3.35	18.34	3.36	18.30	4.12
PET	BG	400	$1.3 \times 10^8$	$4.5 \times 10^7$	0.46	4.72	-7.32	4.12	0.82	0.04	6.06	0.71	6.89	0.46	7.78	1.58
PET	BG	220	$4.9 \times 10^7$	$3.3 \times 10^7$	-2.80	1.40	-6.89	1.68	0.75	0.28	9.39	2.15	10.21	2.31	12.70	2.28
PET	TG	220	$6.2 \times 10^7$	$9.1 \times 10^7$	1.56	0.62	-2.25	1.21	0.96	0.60	10.71	1.08	11.60	1.30	11.50	1.24
Kapton	TG	220	$4.0 \times 10^7$	$6.4 \times 10^7$	5.75	1.07	0.73	0.55	0.60	0.09	8.34	1.06	8.85	1.22	9.12	1.41

<sup>10</sup> Nesta tabela apresentam-se os valores médios dos parâmetros dos TFTs obtidos para ilustrar a variabilidade que se obteve para os 16 (primeiras mascaras) ou 12 (segundas máscaras) dispositivos de cada substrato. Note-se que os últimos substratos apresentam variabilidades muito inferiores, sinal de que os dispositivos dum mesmo substrato apresentaram curvas bastante semelhantes.

As imagens obtidas em SEM foram avaliadas com o objectivo de inferir acerca da estrutura dos dispositivos produzidos, assim como de avaliar qualitativamente as interfaces presentes. A figura 5.8 mostra o corte transversal de um TFT *bottom gate*.



**Figura 5.8** Imagens obtidas por SEM de um TFT

Na figura são evidentes as camadas depositadas ao longo do processo de produção dos TFTs. O caso apresentado corresponde à deposição da camada dielétrica utilizando uma massa de 0.3 g de Parileno C. Verifica-se também a uniformidade de deposição de Parileno C, o que consequentemente resulta numa boa interface com os materiais das camadas superior e inferior.

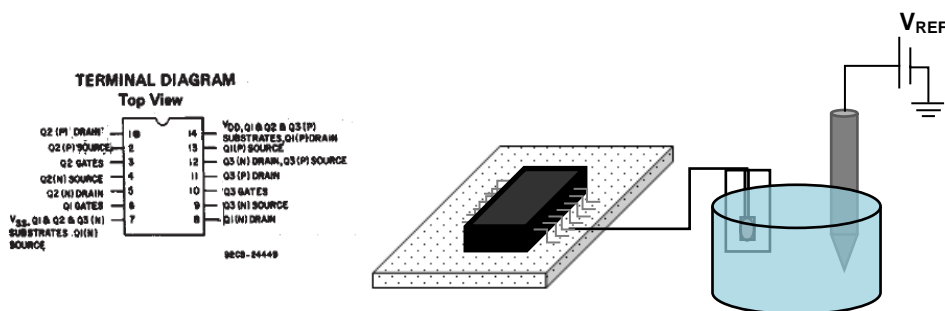
## 5.2. ISFETs

À medida que se foram produzindo os TFTs e no caso em que os seus parâmetros foram considerados satisfatórios ( $I_G$  reduzida,  $V_T$  entre -3.0V e 3.0V e estabilidade entre curvas consecutivas) foram depositadas camadas sensíveis sobre os eléctrodos porta para os testar como ISFETs, usando um eléctrodo de referência comercial. Os resultados não foram conclusivos e o comportamento dos dispositivos em solução foi errático. Para contornar esta questão optou-se por otimizar separadamente a camada sensível que fica em contacto com o electrólito. Para este efeito foi utilizado um MOSFET comercial e um eléctrodo de referência de Ag/AgCl.

Um dos objectivos deste trabalho consiste também em desenvolver a configuração diferencial que se baseia em utilizar simultaneamente dois dispositivos, sendo um deles sensível e outro insensível à presença de iões, e em particular a  $H^+$ . Como tal, foi necessário proceder à escolha de materiais que apresentem estas propriedades. Caracterizaram-se e estudaram-se diferentes camadas sensíveis/não sensíveis recorrendo a um MOSFET comercial (Integrado CD4007UBEE4). A camada a testar foi depositada sobre um eléctrodo metálico que foi ligado ao eléctrodo de porta do MOSFET e o potencial foi aplicado na solução de pH através de um eléctrodo de referência (figura 5.9). Foram



utilizadas soluções tampão comerciais da *Carl Roth* de força iónica constante de valor de pH de 2,4,6,7,8,10 e 12.

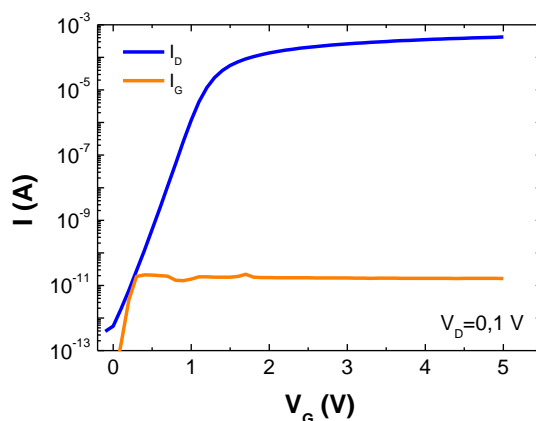


**Figura 5.9** Montagem experimental para teste de camada sensíveis/ não sensíveis com MOSFET comercial

### 5.2.1. Características do MOSFET Comercial

Apesar de se tomar como garantida a estabilidade destes dispositivos, foram feitos alguns testes iniciais, até mesmo para obter parâmetros característicos, que sirvam de termo de comparação com os transístores de filme fino produzidos no decorrer do trabalho. Apresentam-se as curvas características do transístor utilizado na figura 5.10.

Através da figura 5.10 observa-se que o transístor possui um comportamento estável, apresentando uma razão on/off de aproximadamente  $10^9$  e uma corrente de fuga de aproximadamente  $10^{-11}$  A.



**Figura 5.10** Curvas características do MOSFET comercial utilizado para testar a sensibilidades ao pH das diversas camadas

Quando se introduz na montagem experimental a presença de um electrólito, um dos parâmetros mais importante é o tempo de aplicação do potencial à solução, entre cada registo efectuado pelo aparelho de medida. Um curto tempo pode ser insuficiente para a detecção de iões por parte da camada sensível e um longo tempo pode saturar tal detecção pelo dispositivo, mostrando valores irregulares. De tal modo, é importante aferir acerca deste tempo, para que se estabeleça um protocolo de medida correcto nas medições posteriores. Mais uma vez, apesar de se ter presente a

fiabilidade de valores de um MOSFET comercial, foram feitas medidas do aparelho sem solução, e com a adaptação de uma camada sensível mergulhada numa solução tampão de pH=7, de modo a obter um termo de comparação.

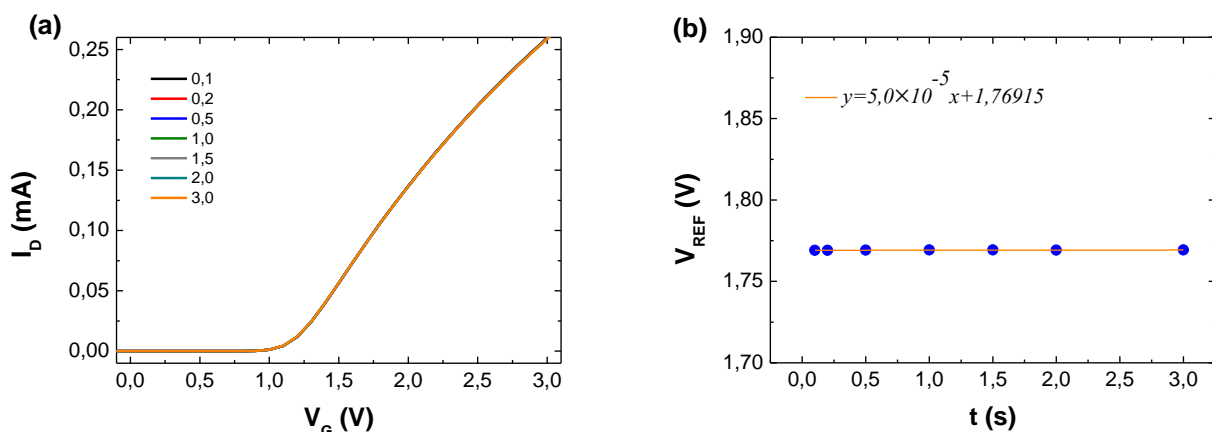


Figura 5.11 Variação do tempo de aplicação de potencial (MOSFET comercial) (a) curvas de transferência (b) valor de tensão de referência (tensão de porta) para cada tempo a uma corrente de 0.1 mA

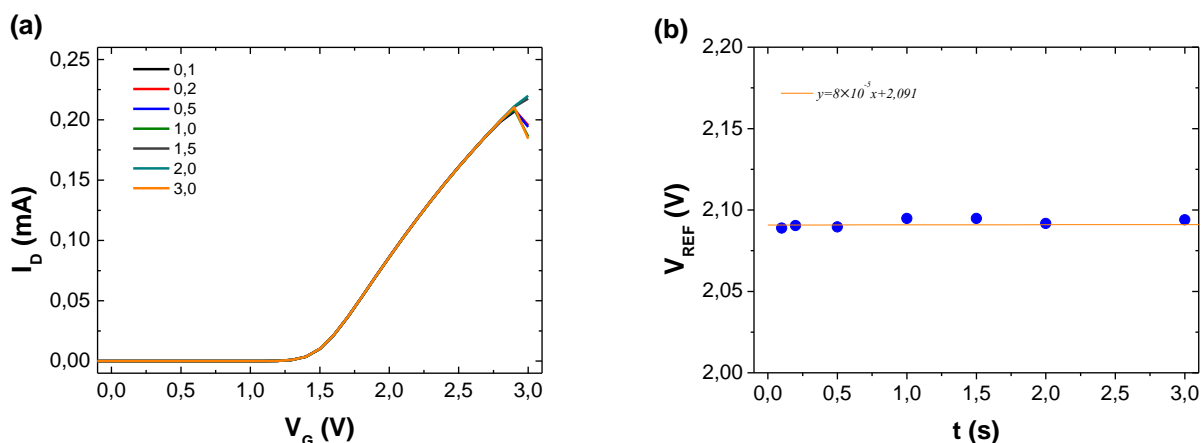
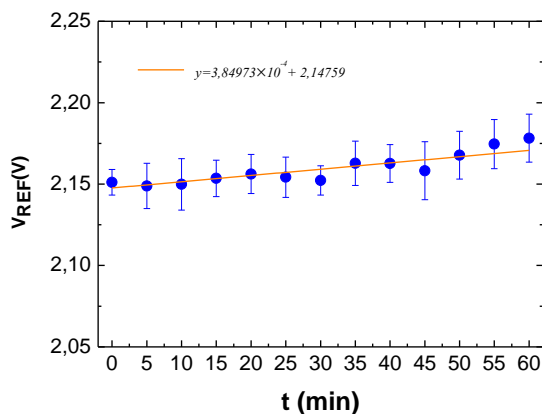


Figura 5.12 Variação do tempo de aplicação de potencial (MOSFET comercial com adaptação de camada sensível) (a) curvas de transferência (b) valor de tensão de referência (tensão de porta) para cada tempo a uma corrente de 0.1 mA

A avaliação da figura 5.11 permite concluir que sem solução, o transistor apresenta um comportamento regular, qualquer que seja o tempo aplicado. No entanto, na presença de um electrólito, figura 5.12, é verificada alguma dispersão, embora pequena, nas medições efectuadas, para tempos intermédios dos valores testados. Deste modo, uma medida mais eficiente será aquela que contemple tempos de aplicação de potencial ao dispositivo menores, tomando-se  $t=0.1$  s como um critério aceitável para as seguintes medições.

Nas medições efectuadas por ISFETs não só o tempo de aplicação do potencial é importante, como também o tempo de estabilização da camada sensível. Isto porque, a interface camada sensível-electrólito pode apresentar fenómenos que alterem a estabilidade pretendida, podendo além da

detecção dos iões pretendidos, verificar-se uma hidratação da camada, o que induzirá em erro. Para tal, procedeu-se à avaliação do tempo de estabilização durante uma hora, efectuando-se medidas a cada cinco minutos, com uma camada de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mergulhada numa solução tampão de pH 7.



**Figura 5.13** Estudo do tempo de estabilização para uma camada de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mergulhada em solução de pH 7

Verifica-se na figura 5.13 que a camada se apresenta mais estável até cerca de 30 minutos depois de ser mergulhada em solução, sendo que para tempos superiores as curvas apresentam um comportamento mais errático.

No entanto, há que referir que este estudo foi tomado apenas como um critério generalizado, pois o procedimento mais adequado passa por fazê-lo para cada camada sensível utilizada, uma vez que os valores se podem alterar de acordo com o material utilizado.

### 5.2.2. Estudo de Camadas Não Sensíveis ao pH

Começou-se assim por testar alguns materiais que por hipótese poderiam mostrar alguma insensibilidade ao pH, utilizando para tal o MOSFET comercial anteriormente avaliado. As camadas escolhidas para testar a insensibilidade à presença de iões H<sup>+</sup> foram filmes de Parileno com diferentes espessuras e ouro. As camadas a testar foram depositadas sobre eléctrodos de ouro, sendo estes ligados ao eléctrodo de porta do MOSFET para testar a sua sensibilidade ao pH.

- Parileno C 1.0 g

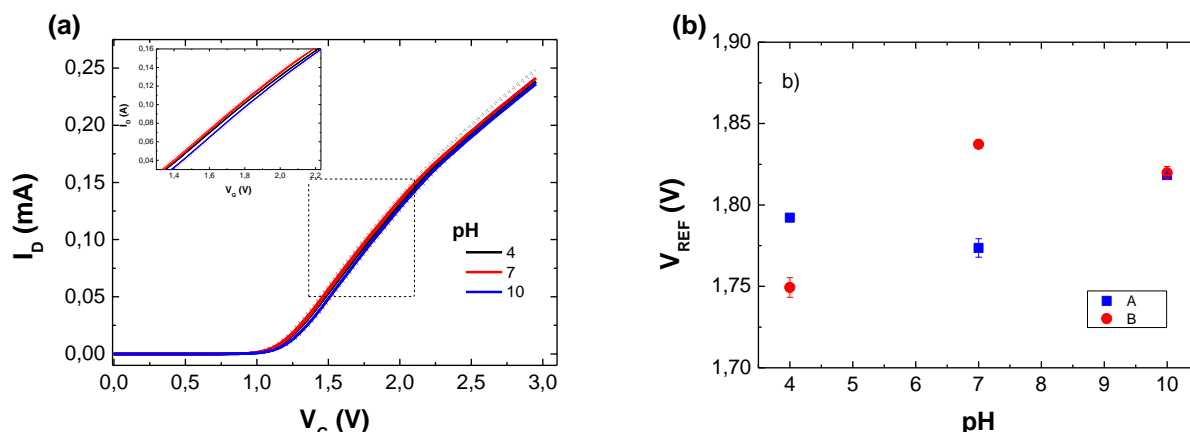


Figura 5.14 Resposta do Parileno C 1.0 g para soluções de pH 4, 7 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadas: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA

- Ouro

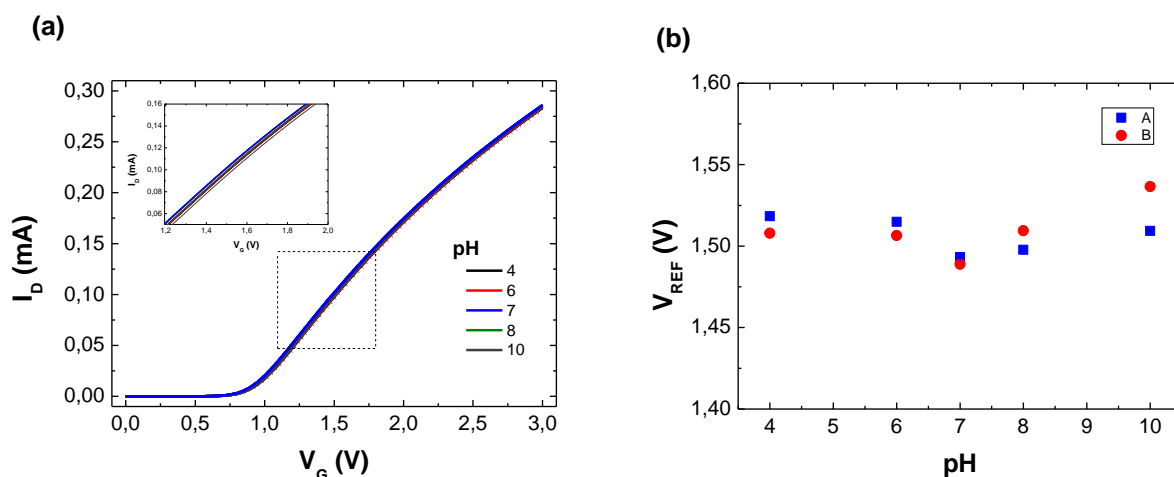


Figura 5.15 Resposta do Ouro para soluções de pH 4, 6, 7, 8 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; ponteadas: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA

Das camadas testadas verificou-se que tanto os filmes de Parileno C de 0.7 g como o de 1.0 g apresentaram alguma instabilidade quando expostas a soluções com diferentes valores de pH. O intuito deste estudo pretende que se abranja uma insensibilidade reduzida para soluções de carácter ácido, neutro e básico. Tal é verificado quando o material em estudo é o ouro (figura 5.15), o que além de apresentar um comportamento constante para as três regiões referidas, apresenta também uma baixa histerese, correspondendo assim ao objectivo pretendido. Na figura 5.16 são apresentados conjuntamente os resultados para as três camadas estudadas.

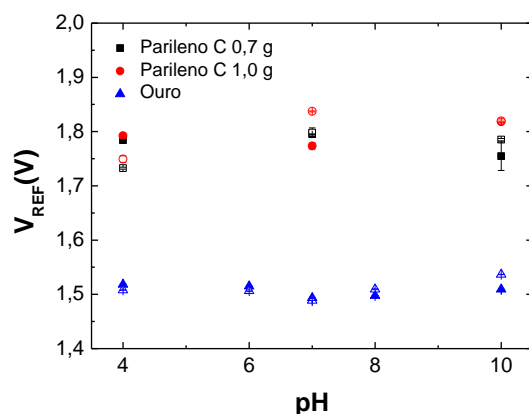


Figura 5.16 Resposta ao pH das camadas não sensíveis estudadas

### 5.2.3. Estudo de Camadas Sensíveis ao pH

Da mesma forma de que foi feito o estudo para a camada não sensível, um estudo semelhante foi feito de modo a encontrar uma camada sensível ao pH. Primeiramente foram estudados filmes de GAZO, um óxido transparente condutor produzido por pulverização catódica a partir de alvos cerâmicos de ZnO:Ga e ZnO:Al. Em seguida, e sabendo que o  $Ta_2O_5$  é um material que apresenta boas características como é possível verificar em diversas referências bibliográficas ([31, 61–64]) e tendo em conta o objectivo pretendido, fez-se um breve estudo da sua sensibilidade utilizando diferentes condições de deposição.

#### • GAZO

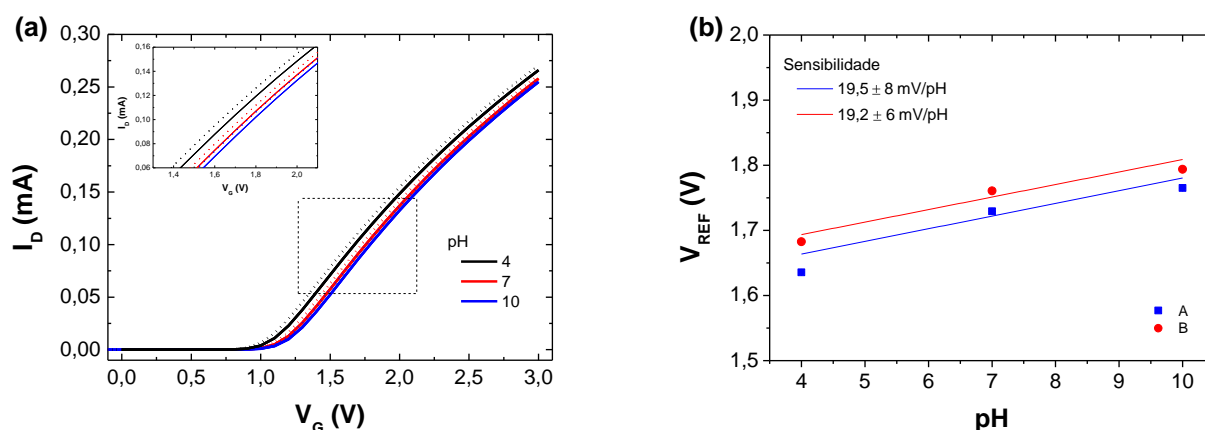


Figura 5.17 Resposta do GAZO para soluções de pH 4, 7 e 10 a) curvas de transferência (linhas a cheio: pH decrescente; pontilhado: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA

O GAZO, apresenta um comportamento linear, como se pode observar na figura 5.17. Mais importante que a sua linearidade é de realçar que a sensibilidade é praticamente semelhante (variando apenas cerca de 0.3 mV/pH), quando feitas medidas quer no sentido crescente quer decrescente do valor de pH. No entanto, apresenta alguma histerese, o que poderá ser contornado através de um estudo mais aprofundado para as diferentes condições de deposição deste material. Seria então um objectivo interessante realizar este estudo, visto que o GAZO apresenta características promissoras como camada sensível em ISFETs.

- $\text{Ta}_2\text{O}_5$

**Tabela 5.3 : Espessuras  $\text{Ta}_2\text{O}_5$**

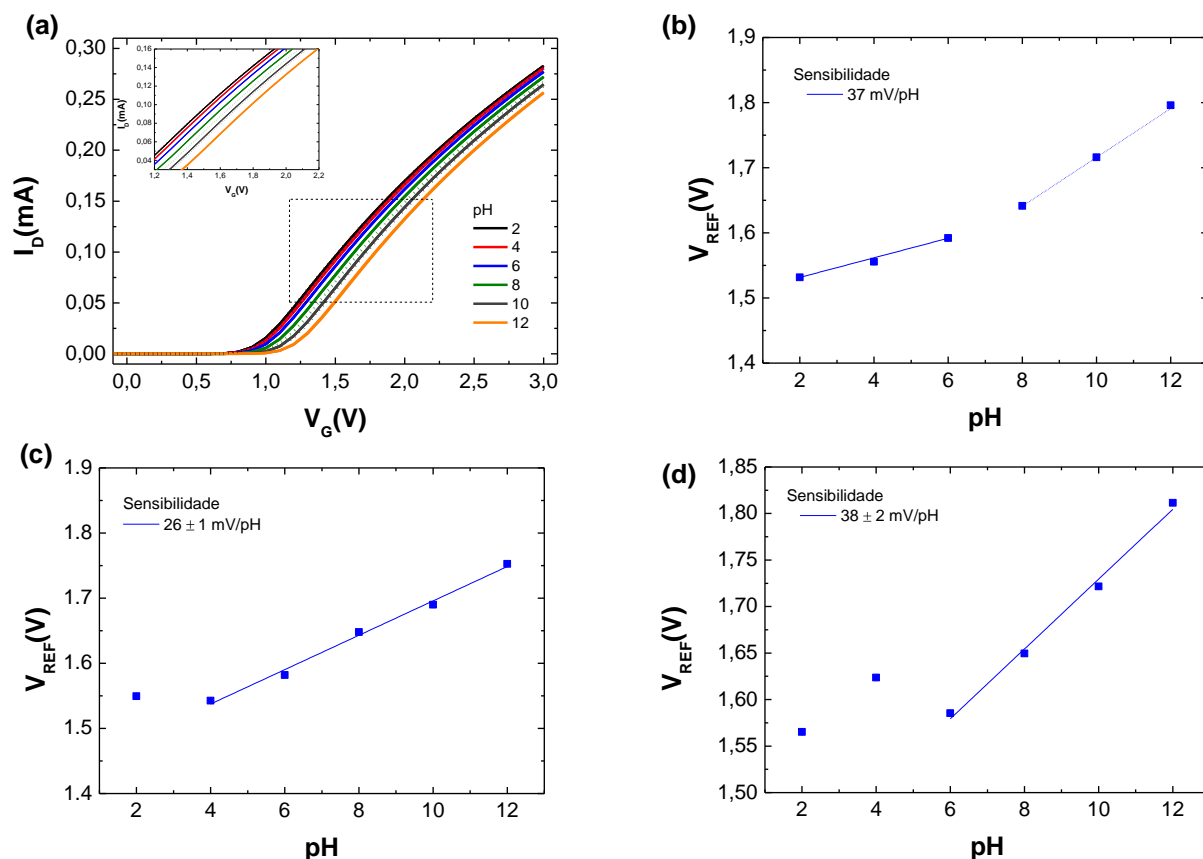
Potência rf (W)	Tempo de deposição (min)	Espessura (nm)
75	30	30
100	30	55
150	20	70
	25	100
	30	120

O óxido de tântalo foi o material das camadas sensíveis escolhidas, em que foram testadas mais condições de deposição, visto que este material já foi utilizado como camada sensível em estruturas EIS [61]–[63] e ISFETs [64]. As espessuras das camadas testadas encontram-se na tabela 5.3.

Em primeiro lugar foram realizados testes de espessura para determinar a taxa de crescimento para cada condição fabricando-se filmes com tempo de deposição de 30 minutos e variando com diferentes potências rf para valores de 75W, 100W e 150W. Estes filmes foram também posteriormente analisados como camada sensível. As respectivas medidas encontram-se representadas na figura 5.18, sendo que as curvas de transferência relativas às potências de 100 W e 150 W se apresentam no Apêndice IV.

Dos casos estudados, verifica-se que para a potência de 75 W, alguma linearidade é distinguível, no entanto o comportamento é distinto para o caso de soluções ácidas e para o caso de soluções básicas. Além da sensibilidade variar bastante entre estes dois regimes, um valor bastante diferente é também encontrado fazendo variar o pH no sentido oposto.

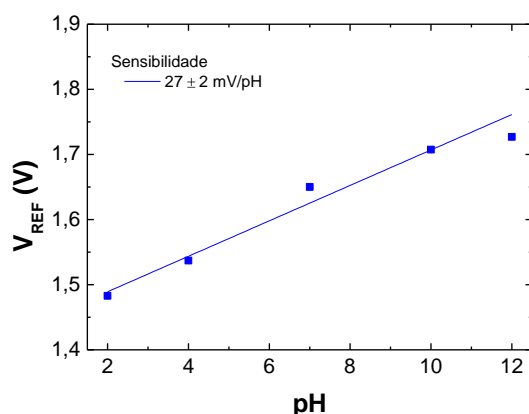
Na representação encontrada na figura 5.18 (c), ao qual corresponde uma potência de 100 W o comportamento é ligeiramente melhorado em comparação com a camada avaliada anteriormente.



**Figura 5.18** Resposta do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para soluções de pH 2, 4, 6, 10 e 12 a) curvas de transferência para 30 nm (linhas a cheio: pH decrescente; ponteados: pH crescente). Representação da zona utilizada para ajuste linear b),c) e d) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA para 30 nm, 55 nm e 120 nm, respectivamente

Neste caso, já é possível encontrar alguma linearidade entre os regimes ácido e básico. Além disso, a proximidade dos valores encontrados para o potencial de referência das soluções de pH=2 e pH=4, tanto no sentido crescente como decrescente do valor de pH, pode ser entendido como uma saturação desta camada sensível, não mostrado portanto sensibilidade para valores de pH inferiores a 4.

O último caso estudado para um tempo de deposição de 30 minutos, encontra-se representado na figura 5.18 d), ao qual corresponde uma potência de 150W. Apesar da sensibilidade não corresponder às expectativas para os pontos relativos ao valor de pH 2 e 4, as boas características desta camada quanto à sensibilidade encontrada e baixa histerese para os restantes pontos testados, leva a concluir que limando algumas arestas nas condições de deposição deste material será possível contornar os problemas anteriormente referidos. Deste modo, achou-se importante realizar mais um teste, mantendo a condição de potência correspondente a 150 W e fazendo variar assim o tempo de deposição.

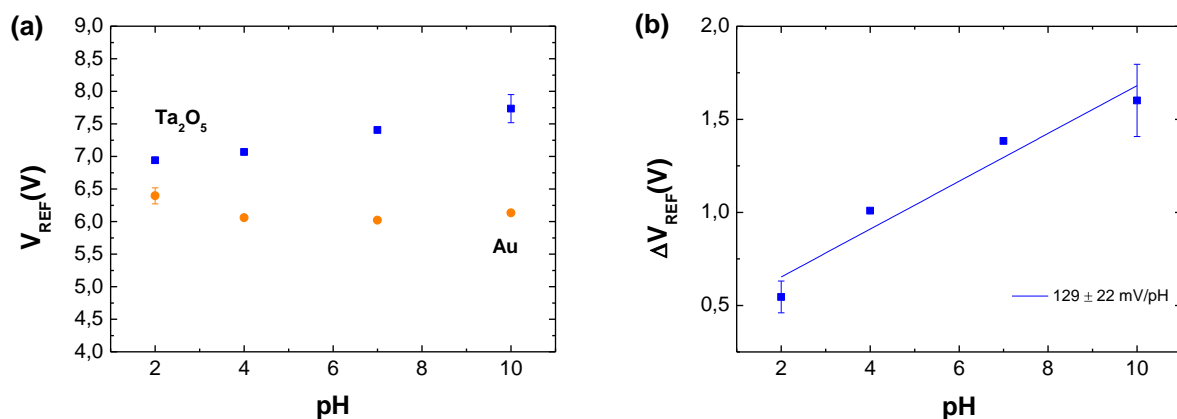


**Figura 5.19** Resposta do  $Ta_2O_5$ . Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.1 mA para 150W/25 min, respectivamente

Uma solução mais agradável, e à qual correspondem os objectivos pretendidos é encontrada na figura 5.19, ao qual corresponde o caso em que é aplicada uma potência de 150 W e o tempo de deposição é de 25 minutos. Apesar da sensibilidade apresentar um valor mais baixo que alguns dos casos apresentados anteriormente, o comportamento é estável tanto no sentido decrescente como no sentido crescente, sendo o seu valor bastante semelhante. Além disso a linearidade é estável quer para soluções de carácter ácido, quer para soluções de carácter básico, e a histerese apenas é algo significativa para soluções de pH=12.

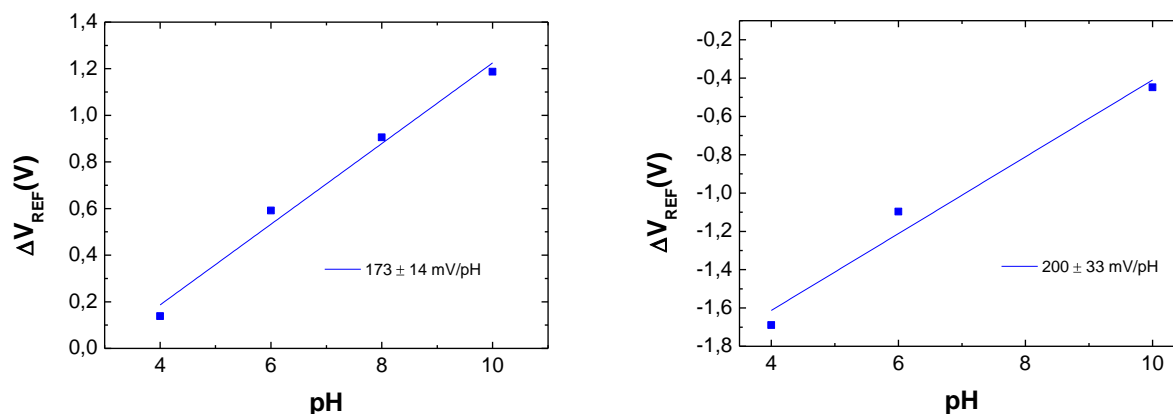
#### 5.2.4. Desenvolvimento de ISFETs em substratos poliméricos

Os TFTs produzidos em substratos poliméricos, cujas características se apresentam na secção anterior, foram utilizados como ISFETs na configuração diferencial. Nestes dispositivos foi depositada a camada sensível ( $Ta_2O_5$ ) e não sensível (Au) e o potencial foi aplicado à solução através do eléctrodo de ouro. Apresentam-se em seguida os gráficos de três configurações diferenciais testadas.



**Figura 5.20** (a) Tensão de referência obtida pelo ajuste linear a 0.2 mA das curvas de transferência (b) Sensibilidade ao pH utilizando a configuração diferencial





**Figura 5.21 Sensibilidades obtidas para duas configurações diferenciais testadas**

Apesar dos valores de sensibilidade não coincidirem com os valores da sensibilidade para a camada sensível de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  testada, a configuração diferencial apresenta um comportamento aproximadamente linear. Os valores de sensibilidade apresentados para os três casos não revelam grande disparidade, o que leva a que se aceite a fiabilidade dos resultados. No entanto, o valor elevado da sensibilidade pode ser explicado por um tempo de estabilização reduzido durante o protocolo experimental. Além disso não foi contabilizado os efeitos de *drift* durante as medidas consecutivas.

Os resultados apresentados para a configuração diferencial são preliminares uma vez que são necessários mais testes de estabilidade e mais dispositivos para se ter uma informação estatística, mas permitem antever que esta configuração diferencial poderá vir a representar uma boa alternativa.



## 6. Conclusões e perspectivas futuras

O desenvolver deste trabalho permitiu atingir grande parte dos objectivos inicialmente propostos. Em primeiro lugar foram produzidos TFTs em substratos flexíveis com boas propriedades. Foi introduzido no processo de fabrico de TFTs no CENIMAT um novo dieléctrico (Parileno C) que mostrou um excelente desempenho. Obtiveram-se dispositivos com correntes de fuga de cerca de  $10^{-11}$  A, razões *on/off* de cerca de  $10^7$  e tensões *on* entre -4 V e 4 V (nos dispositivos optimizados). Apesar de serem dispositivos híbridos, as interfaces orgânico/inorgânico revelaram-se bastante satisfatórias. Uma vez que os TFTs foram produzidos utilizando substratos poliméricos, utilizar o Parileno C como dieléctrico torna-se favorável, pois por ser também este um polímero, a adesão aos substratos poderá ser melhorada ao invés dos dieléctricos inorgânicos. Além disso, este polímero consegue acompanhar a flexibilidade dos substratos e por possuir uma boa resistência mecânica, evita que ocorra degradação. O processo de deposição de Parileno facilita também a produção de TFTs *top gate*, visto não ser agressivo para as camadas já depositadas, formando um filme conformacional. Os dispositivos foram totalmente produzidos com processos à temperatura ambiente, factor bastante favorável para substratos poliméricos.

A produção dos ISFETs produzidos a partir dos TFTs em substratos poliméricos também se revelou satisfatória. O estudo da camada sensível e não sensível foi essencial para garantir a escolha correcta dos materiais a depositar nos TFTs. Foi desenvolvido um protocolo de medida utilizando um MOSFET comercial que revelou ser uma boa opção para o estudo da sensibilidade ao pH das mais diversas camadas. O ouro foi dos materiais testados como camada não sensível que obteve resultados mais favoráveis, praticamente não variando a sua sensibilidade quando exposto a soluções de pH de diferentes valores. Os testes das camadas sensíveis de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> revelaram o comportamento linear e uma boa sensibilidade já esperados para este material, embora fosse necessário fazer alguns ajustes aos parâmetros de deposição.

Por fim, foi ainda implementada a configuração diferencial. Os resultados obtidos não foram muito conclusivos e estão sujeitos a melhorias. Os sensores revelaram uma boa linearidade com a montagem referida, mas os valores de sensibilidade foram algo elevados quando comparados com os testes realizados para a camada sensível e o MOSFET comercial. Esta disparidade pode estar relacionada com curtos tempos de estabilização e com *drift*.

Como perspectivas futuras seria interessante proceder à optimização da configuração diferencial, começando por estabelecer um critério mais correcto acerca do tempo de estabilização dos sensores quando colocados nas soluções de teste. Além disso seria interessante utilizar outras camadas sensíveis nesta mesma configuração, como o GAZO, que mostrou um comportamento adequado face aos objectivos pretendidos.

Parte destes resultados foram apresentados numa conferencia Internacional, através de uma apresentação oral : **Hybrid Devices for Conformal electronics**, J.V.Pinto, C. Fernandes, A. Rovisco, J. Martins, A. Kiazadeh, D. Nunes, P. Barquinha, R. Martins, E. Fortunato, *13th European Vacuum Conference*, Aveiro, Portugal, 8-12 Setembro de 2014.



## 7. Referências Bibliográficas

- [1] C. R. Kagan and P. Andry, *Thin-film transistors*. 2003.
- [2] J. Wager, D. Keszler, and R. Presley, *Transparent electronics*. Springer, 2008.
- [3] P. Barquinha, R. Martins, L. Pereira, and E. Fortunato, *Transparent Oxide Electronics*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [4] C. Brett and A. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press, 1993.
- [5] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years," *Sensors Actuators B*, vol. 88, pp. 1–20, 2003.
- [6] "<http://mnmm.physics.mcgill.ca/content/ambios-xp200-profiler>."
- [7] R. S. Marks, C. R. Lowe, D. C. Cullen, H. H. Weetall, and I. Karube, *Handbook of Biosensors and Biochips*, vol. 281, no. 16. Wiley-Interscience, 2014.
- [8] G. Korotcenkov, *Chemical Sensors: Comprehensive Sensor Technologies*. Momentum Press, 2011, p. 450.
- [9] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, and G. S. Wilson, "Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 16, pp. 121–131, 2001.
- [10] J. S. Wilson, *Sensor technology handbook*. Newnes, 2004, p. 704.
- [11] B. R. Eggins, *Biosensors: an introduction*. Wiley, 1996, p. 224.
- [12] S. P. Mohanty, "Biosensors: A Survey Report," *Univ. South Florida, USA*, 2001.
- [13] L. C. Clark Jr, "Monitor and control of blood and tissue oxygen tensions," *ASAIO J.*, vol. 2, no. 1, pp. 41–48, 1956.
- [14] L. C. Clark and C. Lyons, "Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery," *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 1, pp. 2–45, 1962.
- [15] A. Barbosa, "Construção de um biossensor para o doseamento de ureia baseado na inibição enzimática da amidase de *pseudomonas aeruginosa* com recurso a um eléctrodo selectivo de iões amónio," Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, 2008.
- [16] C. S. Moreira, A. M. N. Lima, H. Neff, A. G. B. Neto, and F. C. C. L. Loureiro, "Biosensores : Tecnologia e Aplicações," pp. 1–18.
- [17] P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements," *IEEE Trans. Biomed. Engineering*, vol. 17, no. 1, p. 70, May 1970.
- [18] S. D. Brotherton, *Introduction to Thin Film Transistors*. Springer, 2013, p. 521.
- [19] S. M. Sze and K. N. Kwok, *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 2006, p. 832.
- [20] M. H. Abouzar, "Detection of molecular interactions using field-effect-based capacitive devices," 2011.

- [21] S. Kal and V. B. Priya, "Design and modeling of ISFET for pH sensing," vol. 1, no. 12, pp. 2–5.
- [22] R. Branquinho, "Label-free detection of biomolecules with Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> -based field effect devices," Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [23] H. J. Butt, K. Graf, and M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*. Wiley, 2003, p. 373.
- [24] D. Yates, S. Levine, and T. Healy, "Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface," *J. Chem. Soc. ...*, vol. 70, pp. 1807–1818, 1973.
- [25] M. W. Shinwari, M. J. Deen, and D. Landheer, "Study of the electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor ( EISFET ) with applications in biosensor design," *Microelectron. Reliab.*, vol. 47, no. 12, pp. 2025–2057, 2007.
- [26] N. Zine, "Desarrollo y Caracterización de Sensores Químicos de Estado Sólido para Aplicaciones Biomédicas," Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- [27] L. Bousse, R. N. F. and B. P., "Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 30, no. 10, pp. 1263–1270, 1983.
- [28] C. D. Fung, P. W. Cheung, and W. H. Ko, "A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor," *IEEE Trans. Biomed. Enginnering*, vol. 33, no. 1, pp. 8–18, 1986.
- [29] P. Bergveld, "ISFET, theory and practice," *IEEE Sens. Conf. Toronto*, pp. 1–26, 2003.
- [30] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld, "A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 25, no. 1–3, pp. 201–205, 1995.
- [31] L. Bousse, S. Mostarshed, B. van der Schoot, and N. F. de Rooij, "Comparison of the hysteresis of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pH-sensing insulators," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 157–164, Jan. 1994.
- [32] R. Scaff, "Caracterização Eléctrica de Dispositivos Tipo ISFET com Estrutura Si/SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>Na para Medição de pH Utilizando Pseudoeletrodos de Pt,Ag e Au," Universidade de São Paulo, 2008.
- [33] A. W. Bott, "Practical Problems in Voltammetry 3 : Reference Electrodes for Voltammetry," vol. 14, no. 2, pp. 64–68, 1995.
- [34] A. Errachid, J. Bausells, and N. Jaffrezic-Renault, "A simple REFET for pH detection in differential mode," *Sensors Actuators B*, vol. 60, no. 1, pp. 43–48, 1999.
- [35] P. Comte and J. Janata, "A field effect transistor as a solid-state reference electrode," *Anal. Chim. Acta*, vol. 101, pp. 247–252, 1978.
- [36] D. Harame, J. Shott, J. Plummer, and M. J., "An implantable ion sensor transducer," *IEEE*, pp. 467–471, 1981.
- [37] R. Smith and D. Scott, "An integrated sensor for electrochemical measurements," *IEEE Trans. Biomed. Enginnering*, vol. BME-33, no. 2, pp. 83–90, 1986.
- [38] I.-Y. Huang, R.-S. Huang, and L.-H. Lo, "Improvement of integrated Ag/AgCl thin-film electrodes by KCl-gel coating for ISFET applications," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 94, no. 1, pp. 53–64, Aug. 2003.

- [39] T. Matsuo and H. Nakajima, "Characteristics of reference electrodes using a polymer gate ISFET," *Sensors and Actuators*, vol. 5, no. 4, pp. 293–305, Jul. 1984.
- [40] T. Matsuo, H. Nakajima, T. Osa, and J. Anzai, "Parylene-gate isfet and chemical modification of its surface with crown ether compounds," *Sensors and Actuators*, vol. 9, no. 2, pp. 115–123, Apr. 1986.
- [41] P. Bergveld, V. den Berg, P. . D. Wal, E. J. R. Sudholter, and D. N. Reinhoudt, "How electrical and chemical requirements for REFETs may coincide," *Sensors and Actuators*, vol. 18, pp. 309–327, 1989.
- [42] M. Chudy, W. Wróblewski, and Z. Brzózka, "Towards REFET," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 57, pp. 47–50, 1999.
- [43] F. Lisdat and W. Moritz, "A reference element based on a solid-state structure," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 15, no. 1–3, pp. 228–232, Aug. 1993.
- [44] C. Cané, I. Gràcia, and a. Merlos, "Microtechnologies for PH ISFET chemical sensors," *Microelectronics J.*, vol. 28, no. 4, pp. 389–405, May 1997.
- [45] H. Liao, E. Yang, J. Chou, W. Chung, T. Sun, and S. Hsiung, "Temperature and Optical Characteristics of Tin Oxide Membrane Gate ISFET," vol. 46, no. 12, pp. 2278–2281, 2000.
- [46] A. I. Wang, "Low Temperature Lithographically Patterned Metal Oxide Transistors for Large Area Electronics," Massachusetts Institute of Technology, 2011.
- [47] Manual Universal Laser System, "User Guide VLS2.30, VLS3.50." .
- [48] A. Moutinho and S. M. Eugénia, *Tecnologia de vácuo*. Universidade Nova de Lisboa, 1980.
- [49] A. Barros, "Desenvolvimento de óxidos semicondutores tipo-p para aplicação em transístores de filme fino," Universidade Nova de Lisboa, 2009.
- [50] L. Pereira, "Produção e caracterização de silício policristalino e sua aplicação a TFTS," Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [51] N. Correia, "Produção e Caracterização de Dispositivos Electrocrómicos em substratos à base de Celulose," Universidade Nova de Lisboa, 2008.
- [52] E. Fortunato, "Slides Tecnologias de Micro e Nanofabricação," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [53] M. Ohring, *Material Science of Thin Films*. Academic Press, 2001, p. 794.
- [54] S. Sérgio, "Slides de Tecnologia de Superfícies e Interfaces," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [55] C.J. Tavares, "Caracterização estrutural e mecânica de multicamadas de TiN/ZrN depositadas por PVD," Universidade do Minho, 1997.
- [56] P. Barquinha, "Desenvolvimento de transístores de película fina ( TFTs ) baseados em óxidos semicondutores ( ZnO )," Universidade Nova de Lisboa, 2004.
- [57] R. Robbins, "SCS Parylene Deposition Tool Manual SCS Parylene Deposition Tool Manual," pp. 1–32, 2014.

- [58] P. Barquinha, "Transparent Oxide Thin-Film Transistors : production, characterization and integration," Universidade Nova de Lisboa, 2010.
- [59] R. Lobo, "Slides de Nanotecnologia," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [60] O. Teodoro, "Slides de Técnicas de Caracterização de Materiais e Superfícies," Universidade Nova de Lisboa, 2013.
- [61] R. Branquinho, B. Veigas, J. V Pinto, R. Martins, E. Fortunato, and P. V Baptista, "Real-time monitoring of PCR amplification of proto-oncogene c-MYC using a Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrolyte-insulator-semiconductor sensor," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 28, no. 1, pp. 44–49, Oct. 2011.
- [62] R. Branquinho, J. V Pinto, T. Busani, P. Barquinha, L. Pereira, P. V. Baptista, R. Martins, and E. Fortunato, "Plastic Compatible Sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Sensitive Layer for Oxide Semiconductor TFT Sensors," *J. Disp. Technol.*, vol. 9, pp. 723–728, 2013.
- [63] B. Veigas, R. Branquinho, J. V Pinto, P. J. Wojcik, R. Martins, E. Fortunato, and P. V Baptista, "Ion sensing (EIS) real-time quantitative monitorization of isothermal DNA amplification," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 52, pp. 50–55, 2014.
- [64] J. V Pinto, R. Branquinho, P. Barquinha, E. Alves, R. Martins, and E. Fortunato, "Extended-gate ISFETs based on sputtered amorphous oxides," *J. Disp. Technol.*, vol. 9, no. 9, pp. 729–734, Sep. 2013.



## Apêndice I: Dupla Camada Eléctrica – Modelo de Gouy Chapman

O potencial da camada dupla difusiva pode ser expresso através da equação de Poisson-Boltzmann. Considere-se assim uma superfície sólida plana com densidade de carga eléctrica superficial  $\sigma$  homogeneamente distribuída, que está em contacto com o líquido. A carga de superfície gera um potencial de superfície  $\psi_0 = \psi(x = 0)$ , em que  $x$  representa a distância normal à superfície. De modo a perceber a distribuição de potencial  $\psi(x, y, z)$  na solução, siga-se o seguinte raciocínio. A equação de Poisson relaciona a densidade de carga e o potencial eléctrico:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = -\frac{\rho_e}{\epsilon \epsilon_0} \quad (I.1)$$

Onde  $\rho_e$  é a densidade de carga eléctrica local em  $C/m^3$ .

No caso considerado os iões em solução são livres de se mover, de modo que, é necessário acrescentar um aspecto em relação à distribuição espacial, o qual é fornecido pela estatística de Boltzmann. Assim, de acordo com a equação de Boltzmann, a densidade iónica local define-se como:

$$c_i = c_i^0 e^{-W_i/k_B T} \quad (I.2)$$

Onde  $W_i$  é o trabalho necessário para trazer um ião em solução de uma distancia infinita até uma posição próxima da superfície. A equação mostra-nos como a concentração iónica local  $c_i$  da  $i^n$  espécie depende do potencial eléctrico numa certa posição. Considere-se agora apenas o trabalho eléctrico, desprezando o facto de que o ião tem que deslocar outras moléculas. O trabalho eléctrico necessário para trazer um catião para um lugar com potencial  $\psi$  é  $W^+ = e\psi$ , sendo que no caso de um anião é  $W^- = -e\psi$ . As concentrações locais do anião e catião são  $c^-$  e  $c^+$ , respectivamente, estão relacionada com o potencial local  $\psi$  pelo factor de Boltzmann:  $c^- = c_0 e^{e\psi/k_B T}$  e  $c^+ = c_0 e^{-e\psi/k_B T}$ . Assim, a densidade de carga local é

$$\rho_e = q(c^+ - c^-) = c_0 q \left( e^{-\frac{q\psi(x,y,z)}{k_B T}} - e^{\frac{q\psi(x,y,z)}{k_B T}} \right) \quad (I.3)$$

Substituindo a densidade de carga na equação de Poisson:

$$\nabla^2 \psi = \frac{c_0 q}{\epsilon \epsilon_0} \left( e^{-\frac{q\psi(x,y,z)}{k_B T}} - e^{\frac{q\psi(x,y,z)}{k_B T}} \right) \quad (I.4)$$

A equação (I.4), denomina-se assim por equação de Poisson-Boltzmann.

Considere-se agora o caso mais simples, que tem em conta uma superfície plana. Pela simetria considerada, as direcções  $y$  e  $z$  não devem ser consideradas. Deste modo, a equação de Poisson-Boltzmann fica limitada à coordenada  $x$ :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{c_0 q}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( e^{\frac{q\psi(x)}{k_B T}} - e^{-\frac{q\psi(x)}{k_B T}} \right) \quad (1.5)$$

Para muitas aplicações, é suficiente considerar o caso de potenciais de baixo valor<sup>11</sup>, em que se expande em série as funções exponenciais, desprezando todos os termos excepto o primeiro (termo linear):

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{c_0 q}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( 1 + e^{\frac{e\psi}{k_B T}} - 1 + e^{\frac{e\psi}{k_B T}} \pm \dots \right) \approx \frac{2c_0 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \psi \quad (1.6)$$

Esta é por vezes chamada “Equação de Poisson Boltzmann linearizada”. A solução geral da equação de Poisson Boltzmann linearizada é:

$$\psi(x) = C_1 e^{-kx} + C_2 e^{kx}, \text{ com } k = \sqrt{\frac{2c_0 q^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}} \quad (1.7)$$

Onde  $c_0$  é a concentração do electrólito em partículas.m<sup>-3</sup>,  $q$  carga elementar,  $\varepsilon_{el}$  constante dieléctrica do electrólito,  $\varepsilon_0$  permitividade do vácuo,  $k_B$  constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

As condições de fronteira requerem que na superfície, o potencial é igual ao potencial de superfície  $\psi(x=0) = \psi_0$  e para grandes distâncias deve assumir um valor nulo  $\psi(x \rightarrow \infty) = 0$ . Deste modo,  $C_1 = \psi_0$  e  $C_2 = 0$ , o que implica que:

$$\psi = \psi_0 e^{-kx} \quad (1.8)$$

O potencial decresce exponencialmente com a distância do eléctrodo ( $x$ ) e o comprimento de decaimento, também chamado comprimento de Debye, é  $\lambda_D = k^{-1}$ . [23]

Para biossensores,  $\lambda_D$  é muito importante porque apenas eventos que ocorram na superfície do sensor ou próximo de  $\lambda_D$  devem ser detectados. No entanto, para electrólitos mais complexos, que são geralmente usados, a concentração ( $c_i$ ) e valência ( $z_i$ ) de todos os iões presentes devem ser tidos em conta, então na equação anterior  $c_0$  é substituído pela força iónica da solução ( $I^s$ ) definida como [22]:

$$I^s = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad (1.9)$$

E então  $\lambda_D$  fica:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_{el} \varepsilon_0 k_B T}{I^s q^2}} \quad (1.10)$$

A aproximação para baixo potencial da equação de Poisson-Boltzmann a uma dimensão é muito útil, no entanto, para potencial de superfície elevado ( $\psi_0 > 80 \text{ mV}$ ), a equação completa deve ser usada.

---

<sup>11</sup> Para potenciais baixos,  $e|\psi| \ll k_B T$ . À temperatura ambiente este é  $\psi \leq 25 \text{ mV}$ . No entanto, para muitas aplicações o resultado é até potenciais de 50-80 mV.

A acrescentar, considere-se a relação entre a densidade de carga superficial  $\sigma$  e o potencial de superfície  $\psi_0$ , que permitirá calcular  $\frac{d\sigma}{d\psi_0}$ , que é basicamente a capacidade da dupla camada. Foi Grahame que se encarregou de encontrar a relação anteriormente referida, baseando-se na teoria de Gouy-Chapman. Apresente-se a equação de Grahame [23]:

$$\sigma = \sqrt{8c_0 \varepsilon \varepsilon_0 k_B T} \sinh\left(\frac{e\psi_0}{2k_B T}\right) \quad (I.11)$$

Esta é deduzida usando a equação de Poisson Boltzmann a uma dimensão linearizada e assumindo a condição de electroneutralidade, ou seja, a carga total (a soma das cargas superficial e dos iões na camada dupla) deve ser nula.

Para baixos potenciais podemos expandir  $\sinh$  numa série ( $\sinh x = x + \frac{x^3}{3!} + \dots$ ) e ignorar todos os termos excepto o primeiro, o que se traduz na simples relação:

$$\sigma = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \psi_0}{\lambda_D} \quad (I.12)$$

A capacidade da camada dupla difusiva por unidade de área pode então ser definida pela seguinte equação:

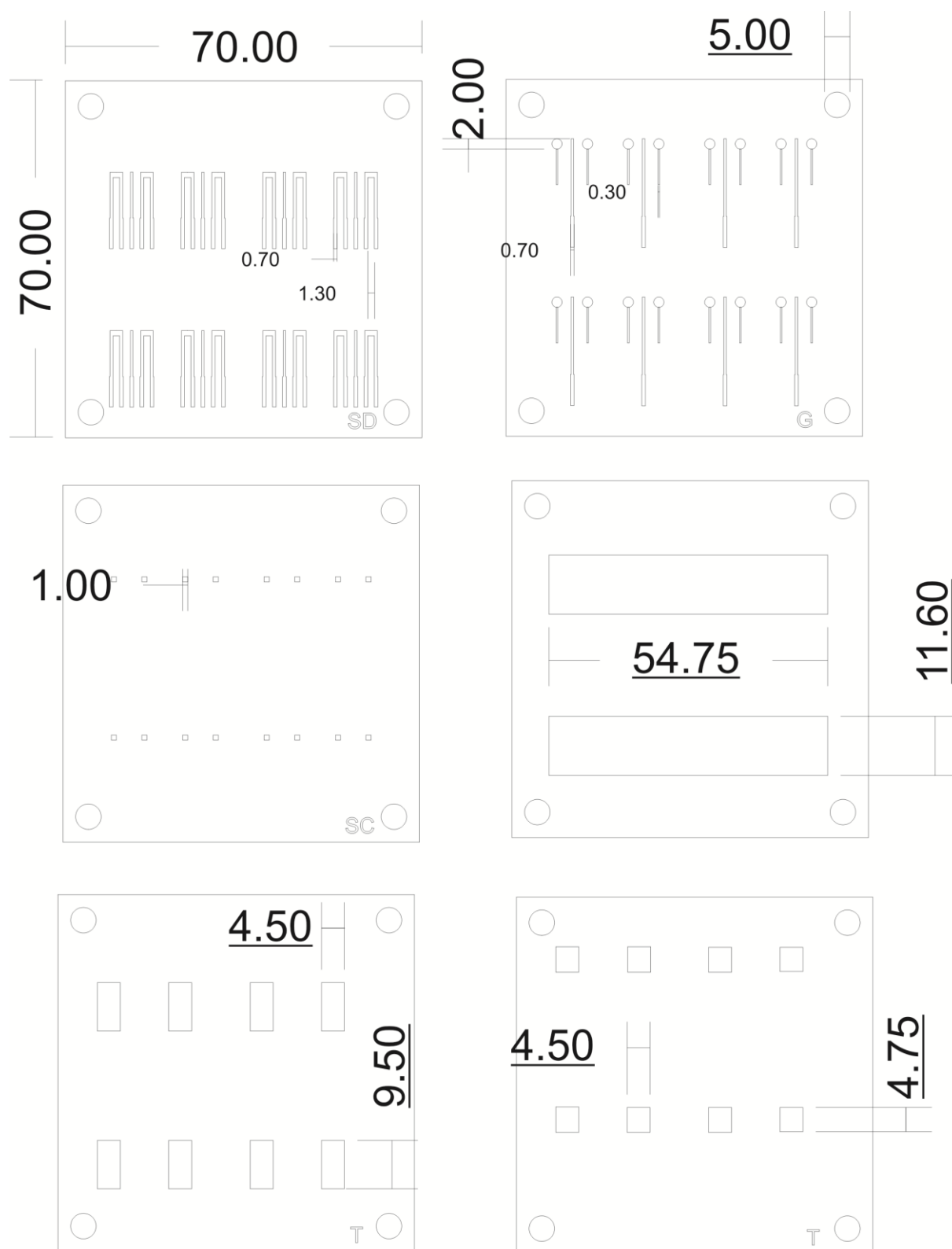
$$C_{GC} = \frac{\delta \sigma_d}{\delta \psi_0} = \frac{\varepsilon_{el} \varepsilon_0}{\lambda_D} \quad (I.13)$$

Verifique-se a semelhança ao condensador de pratos paralelos com o plano de separação igual ao comprimento de Debye.

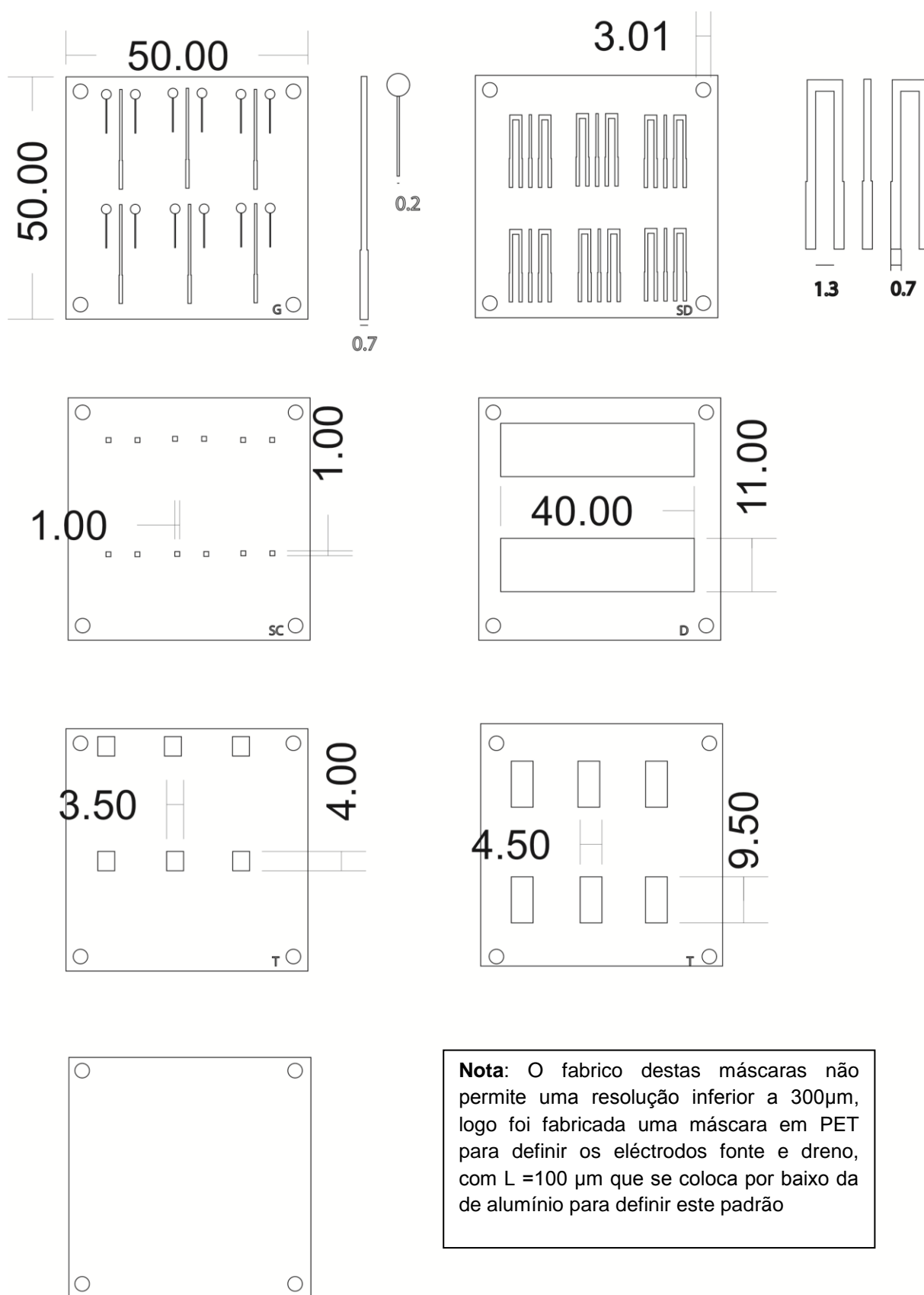


## Apêndice II: Desenhos das máscaras mecânicas

**1º SET: fabricadas em PET e adaptadas a um suporte de acrílico de 70x70 mm**



**2º SET: fabricadas em Alumínio e adaptadas a um suporte de acrílico de 50x50 mm**



### Apêndice III : Especificações e curvas de transferência dos dispositivos produzidos

Tabela III.1 : Dispositivos produzidos

ID	Eléctrodo Porta	Eléctrodos Fonte e Dreno	Semicondutor	Dieléctrico	Camada Sensível	Eléctrodo de Referência	Substrato	Nº de Dispositivos	Observações
ISFET 1	Au	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g	-		PET	16	Recozimento inadequado
ISFET 2	Ti	Ti	GIZO	Parileno C 0.5 g	-		PET	16	Contactos
ISFET 3	-	Ti	GIZO	Parileno C 0.5 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		PET	16	Contactos
ISFET 4	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g	-		PET	16	-
ISFET 5	-	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		PET	16	Configuração
ISFET 6	Au	Au	GIZO	Parileno C 0.5 g	-		PET	16	Elevada corrente de fuga
ISFET 7	-	Au	GIZO	Parileno C 0.5 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		PET	16	Configuração
ISFET 8	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			PET	16	Contactos
ISFET 9	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Corning	16	
ISFET 10	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Acetato	16	Substrato
ISFET 11 (TG)	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Acetato	16	Substrato
ISFET 12 (TG)	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Corning	16	
ISFET 13	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Corning	16	
ISFET 14 (TG)	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			PET	16	
ISFET 15	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			PET	16	Camadas trocadas
ISFET 16	Ti/Au	Ti/Au	GIZO	Parileno C 0.3 g		Ti/Au	PET	16	Contactos
ISFET 17 (TG)	Ti/Au	Ti/Au	GIZO	Parileno C 0.3 g		Ti/Au	PET	12	Contactos
ISFET 18	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		PET	12	
ISFET 19 (TG)	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		PET	12	
ISFET 20	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			PET	12	
ISFET 21	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			PET	12	
ISFET 22	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			Kapton	12	
ISFET 23	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			Kapton	12	
ISFET 24 (TG)	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ti/Au	Kapton	12	
ISFET 25	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.3 g			PET	12	Deposição GIZO
PAR3	Al	Al	GIZO	Parileno C 0.5 g			Vidro/Parileno C	12	

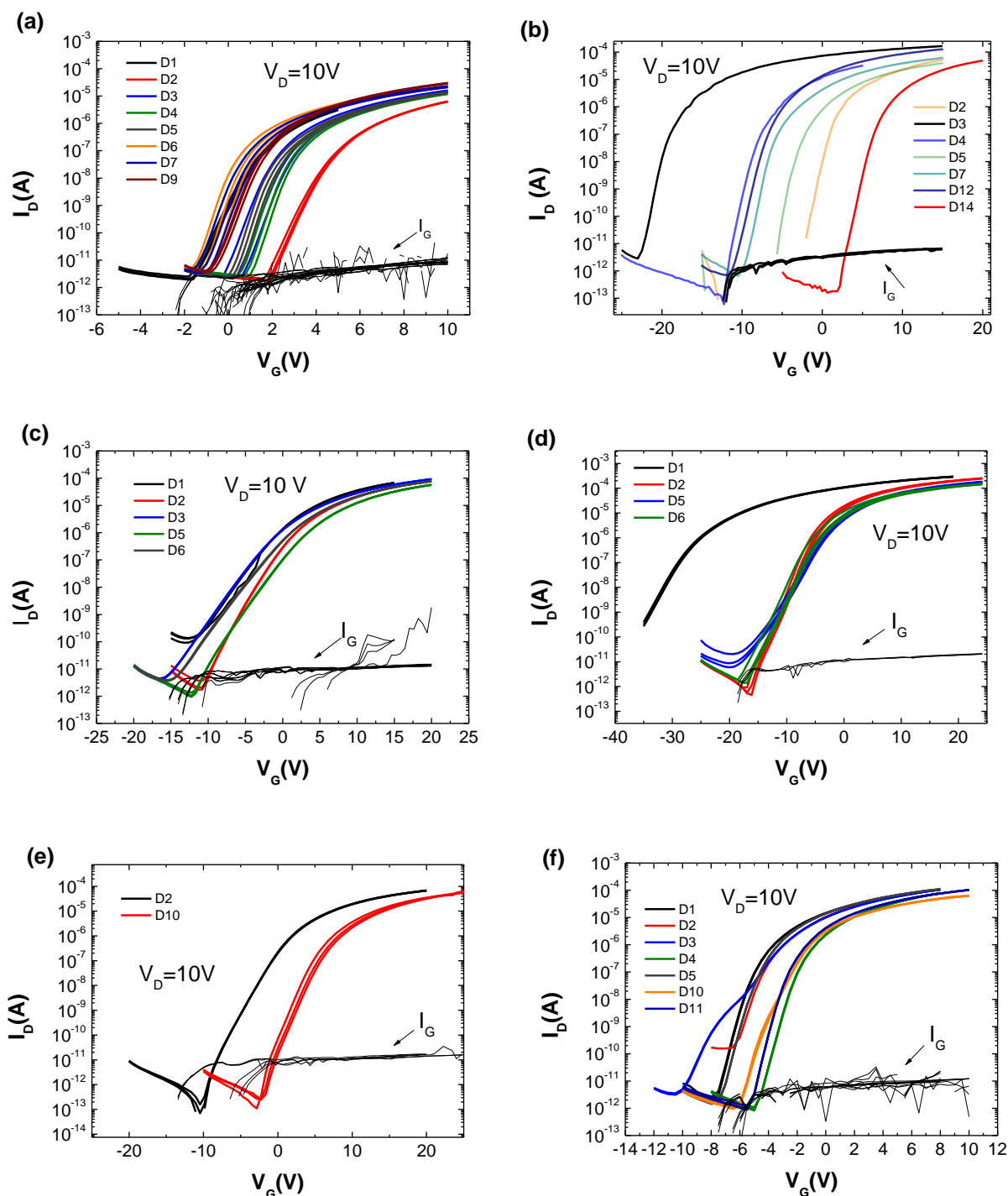


Figura III.1 Curvas de transferências para os dispositivos produzidos nos substratos: (a) ISFET 9 (b) ISFET 4 (c) ISFET 12 (d) ISFET 13 (e) ISFET 14 (f) ISFET 18



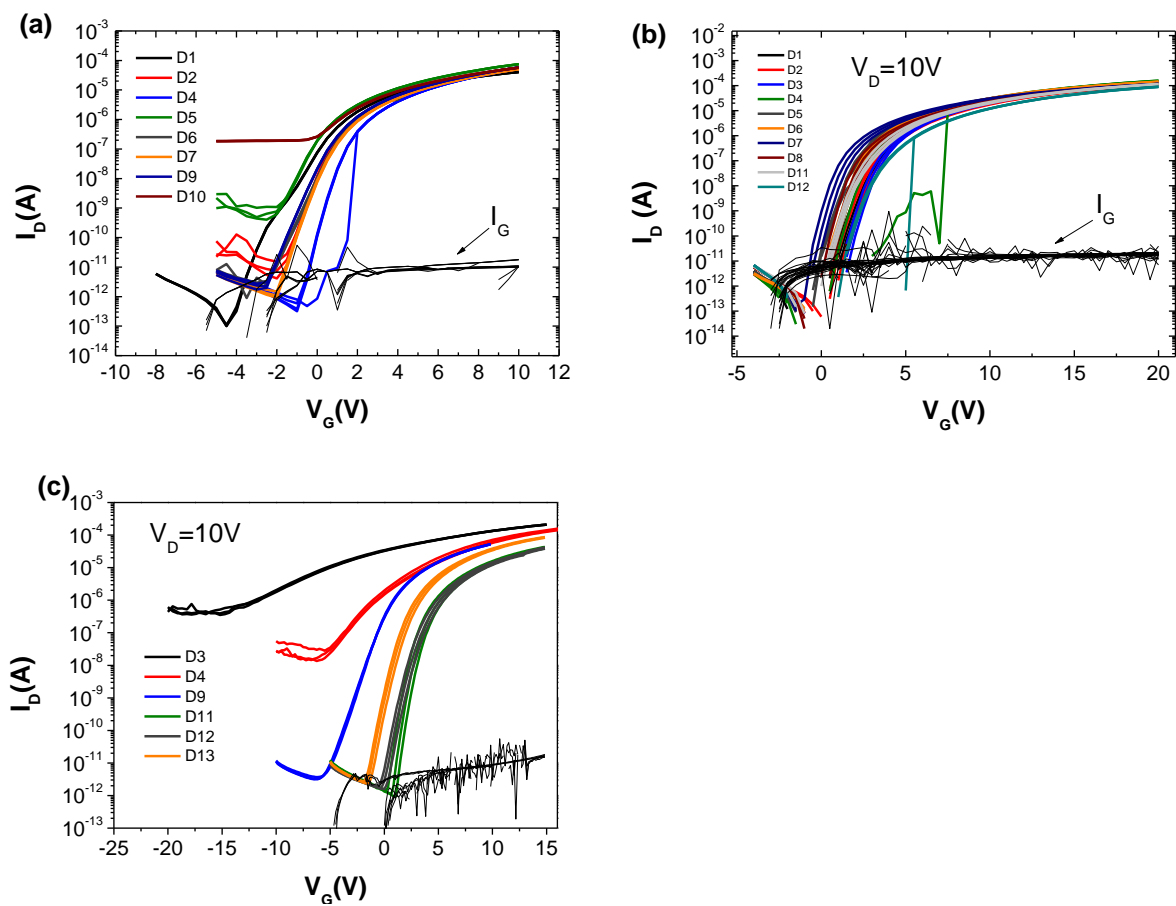
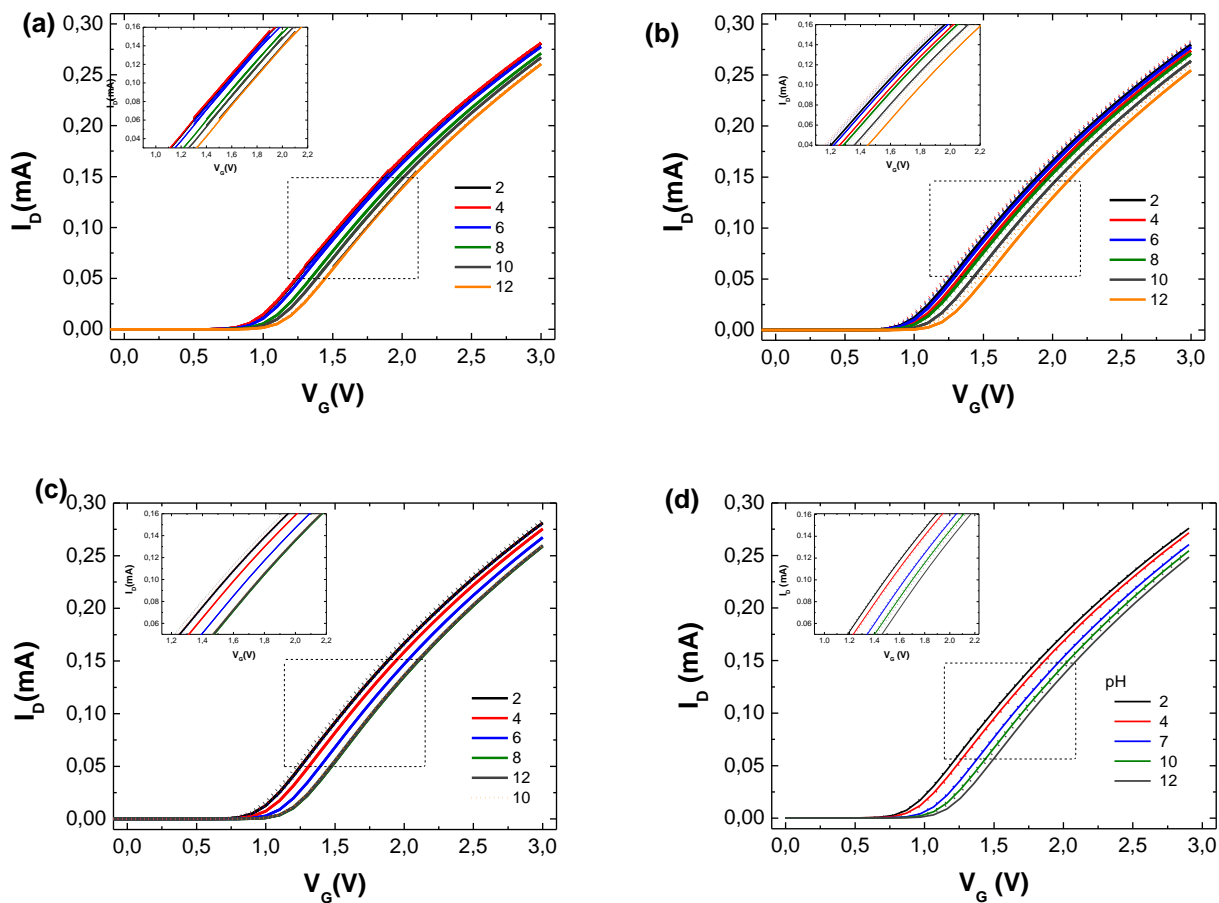


Figura III.2 Curvas de transferências para os dispositivos produzidos nos substratos: (a) ISFET 19 (b) ISFET 24 (c) PAR 3



**Apêndice IV : Curvas de transferência obtidas para a caracterização da camada sensível de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (Usando um MOSFET comercial e um eléctrodo de Referência)**



**Figura IV.1** Curvas de transferência obtidas para a caracterização da camada sensível de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (a) 100W 30 min (b) 150 W 30 min (c) 150 W 20 min (d) 150W 25 min